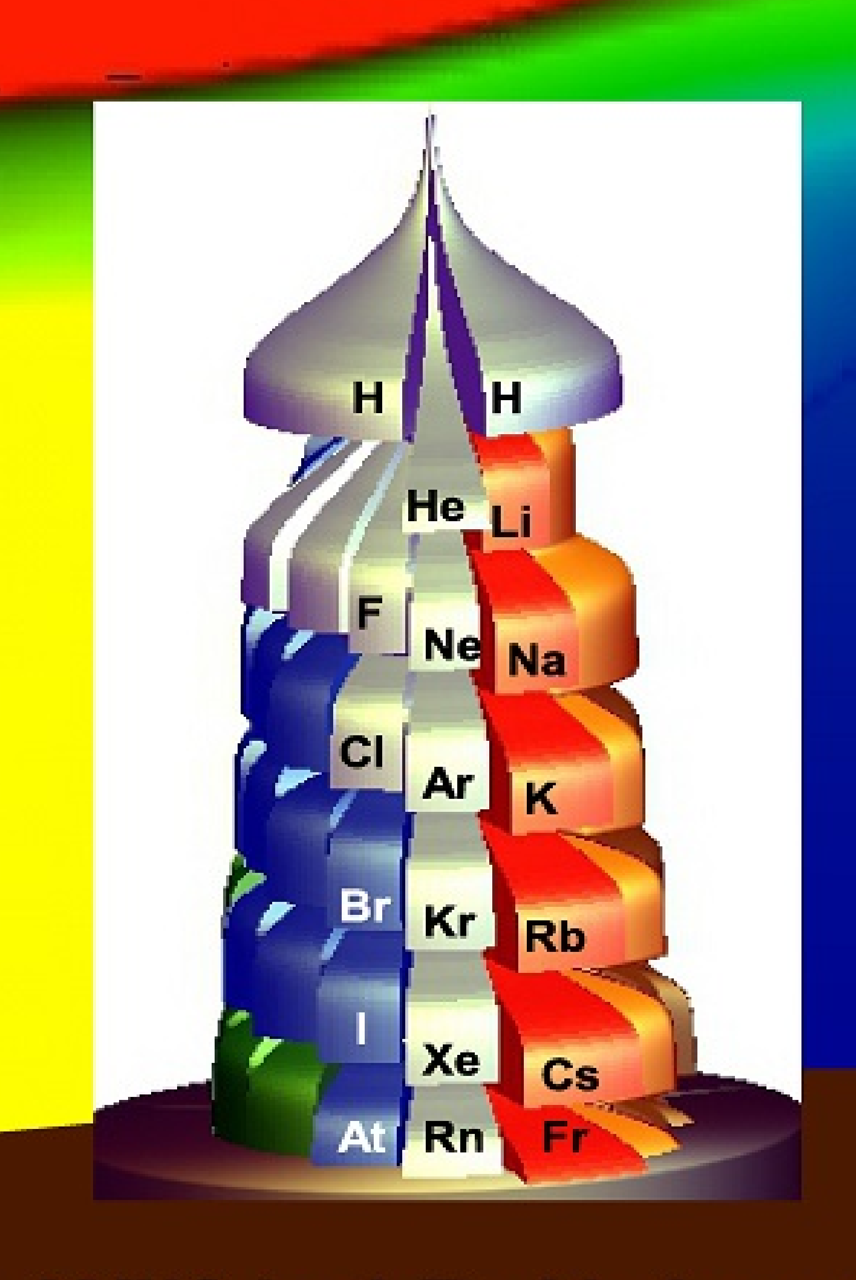
Moderne Alchemie und der Stein der Weisen

Eine Reise durch die Welt der hohen Drücke

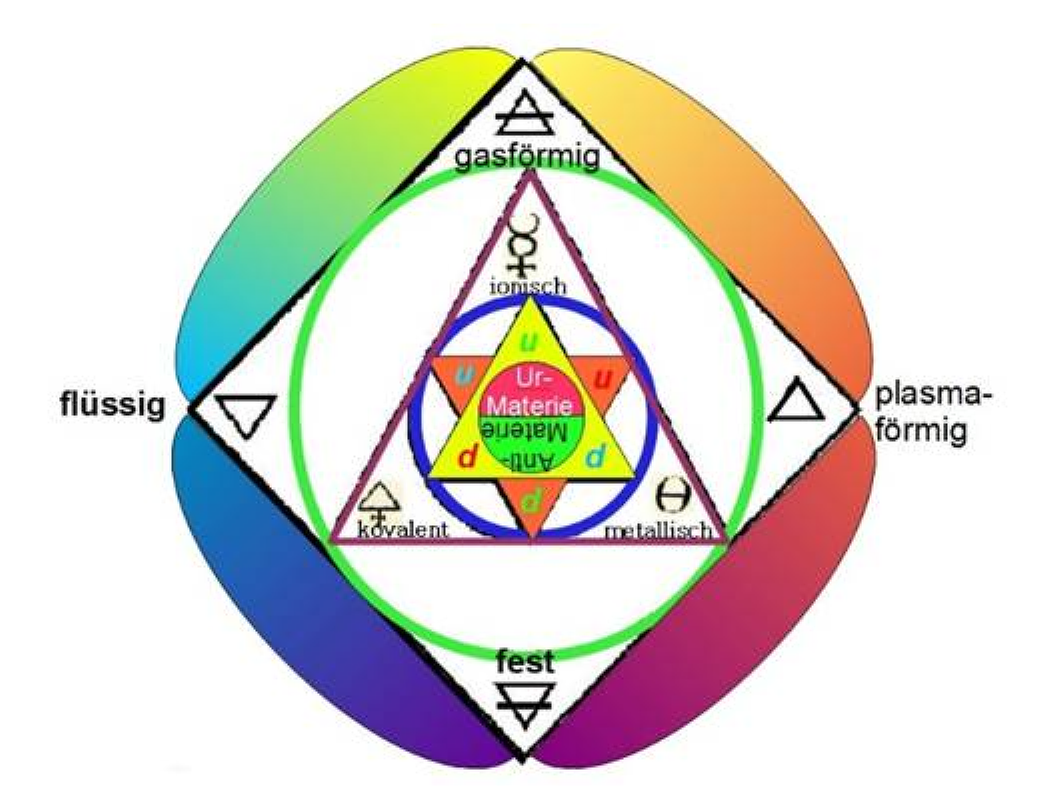


Wilfried B. Holzapfel

Moderne Alchemie und der Stein der Weisen

Eine Reise durch die Welt der hohen Drücke

Wilfried B. Holzapfel



In großer Dankbarkeit für viel Verständnis und Geduld Traudl gewidmet.

Als Reisebrevier gestaltet für Marie, Helen und Max.

Moderne Alchemie und der Stein der Weisen
Wilfried B. Holzapfel
published by: epubli GmbH, Berlin, www.epubli.de

ISBN 973-3-8442-8054-8
Coverdesign: Wilfried B. Holzapfel
www.LuL.to

Inhalt

Anhang 1: Literaturzitate zu Strukturen und Phasenübergängen
Anhang 2: Gitterdynamik (im Web)
Anhang 3: Zustandsgleichungen (im Web)
Anhang 4: Thermodynamik der Phasenübergänge (im Web)
Anhang 5: Datensammlung zur Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften der Elemente in weiten Druck- und Temperatur-bereichen (im Web)

Die weite Welt der Elemente
unter hohen Drücken
(**United States of the Elements**)

Am Anfang war ein "großer Knall",
der schuf den ***Wasserstoff*** im All.
Von vielen ***Hydrogen*** genannt,
bringt seine Masse erst zustand,
dass diese Welt
zusammenhält.
Auch etwas ***Helium*** war dabei
in diesem ersten Schöpfungsbrei.
Fusion und Explosion von Sternen
erschufen bald in frühen Fernen
der Elemente bunten Reigen.
Die Säule hier, sie soll euch zeigen,
dass die Gesetze der Natur
erzeugen Ordnung und Struktur.
Hier könnt ihr sieben Zyklen seh'n,
die ***das periodische System***
der Elemente strukturieren
und ***acht Hauptgruppen*** generieren.
Das sind die breiten Spalten hier!
In schmalen Spalten findet ihr
die ***Nebengruppen,*** die mit ***zehn***
Elementen jeweils dann dazwischen steh'n.
In einem Sektor sich verbergen
ganz dicht gedrängt die ***"Seltenen Erden".***
Das siebte, fast verborgene Band
verschwindet schnell im unteren Rand.
Die Elemente sind hier instabil!
Mehr an Details wär' wohl zu viel!
Denn schließlich zeigt euch die Figur
noch mehr aus der Elementstruktur.
Die Neugier kann ich hier nur wecken!
Den Rest, den könnt ihr selbst entdecken!

Vielleicht in einem schönen Buch?
Oder beim Internet-Besuch:
www.mog-group.de/Elemente

Prolog

Helen, die Jüngere, fragt - wie so oft - ihre ältere Schwester, die schon viel von ihrem alten Alchemisten gelernt hat:
Marie, weißt du, was unser alter Alchemist mit der komischen Figur im Vorgarten eigentlich will? So einen ähnlichen Tannenbaum hat er ja auch schon in seinem Arbeitszimmer stehen und manchmal spricht er von seiner Säule der chemischen Elemente!



Abbildung 1: Die weite Welt der Elemente im Vorgarten

Marie: Nun ja, so ganz genau weiß ich das auch nicht, aber diese Figur ist wohl so was wie ein Globus aber für die Welt der Elemente, die unseren alten Alchemisten so interessiert. Der Herr Professor spricht da oft von seiner "Zustandssäule der Elemente". Besser gefällt ihm wohl noch seine englische Bezeichnung "United States of the Elements", und er versucht mir dann zu erklären, dass diese Figur für die Welt der Elemente wirklich so etwas wie ein Globus ist, der vor einer großen Reise in die Welt der hohen Drücke einen ersten Überblick liefert, ähnlich wie ein Globus der Erde, der die verschiedenen Länder der Erde auf einer Kugel zeigt, um auch hier einen ersten Überblick zu vermitteln. Auf einem Globus sind ja Meere, Länder, Flüsse und Städte nur ganz grob dargestellt, und wenn du mehr über ein einzelnes Land erfahren willst, brauchst du genauere Landkarten, Bildbände oder Reiseführer. Aber trotzdem gibt dir der Globus schon ein erstes grobes Bild. Du siehst, welche Länder zusammen passen, welche Länder in kalten oder warmen Zonen liegen und wo du Wüsten finden kannst. Genau so soll wohl diese "Welt der Elemente" eine gewisse Ordnung für die chemischen Elemente aufzeigen und dabei für eine Reise durch die Welt der hohen Drücke wirklich wie ein Globus die verschiedenen Landschaften so abbilden, dass wir eine Ordnung erkennen können, die es uns erlaubt, in dieser neuen Welt uns besser zurecht zu finden.
Helen: Das klingt aber doch recht kompliziert!
Marie: Weißt du, Physiker sind in mancher Hinsicht faule Leute. Stures Auswendiglernen behagt ihnen gar nicht. So meint unser großer Alchemist wohl auch, dass man sich viele Dinge viel besser merken kann, wenn man die Zusammenhänge erst einmal erkannt hat. Wie bei einem Glasperlenspiel mit tiefer verborgenen Spielregeln, die für einen einfachen Zuschauer nicht sichtbar sind, für den eingeweihten Spieler aber den ganzen Reiz des Spiels ausmachen, so sind die Regeln in der Natur auch große

Leuchttürme, die immer wieder eine genaue Orientierung ermöglichen.
So sagte mir unser Alchemist einmal, dass die Zeit der großen Entdeckungsfahrten auf der Erde wohl vorbei sei. Die weißen Flecken auf dem Globus sind heute nur bekannte Eisflächen und keine "terra incognita", keine unbekannten Landstriche mehr. Mit Satellitenbildern kannst du dir bei Google jeden Platz auf der Erde ansehen! Aber dennoch gibt es andere Welten zu entdecken! Die Welt der hohen Drücke ist so ein Bereich! Ich glaube, mit den verschiedenen Bildern, die unser Alchemist gerade so zusammenstellt, möchte er uns auf eine Reise durch die Welt der hohen Drücke vorbereiten.
Helen: So einen Entwurf für ein Plakat, das ähnlich aussieht wie ein Periodensystem der chemischen Elemente, habe ich schon mal auf dem Bett neben seinem Arbeitstisch gesehen. Irgendwann wird uns der Herr Professor ja wohl mit einem langen Vortrag noch erklären wollen, was er alles in diesen Entwurf hinein gezaubert hat. Aber ich weiß schon, dass die weißen Stellen hier wie in früheren Landkarten unerforschte Bereiche bei den einzelnen Elementen in den Hochdrucklandschaften markieren, um uns schon vorab zu zeigen, dass es hier für junge Forscher noch sehr viel zu entdecken gibt! Zunächst können wir wohl nur die bunten Muster hier bewundern. Bei unserer Reise durch die Welt der hohen Drücke wird dieses Plakat dann aber immer wieder wie eine Weltkarte zur Orientierung dienen.



Abbildung 2: Die bunte Welt der Elemente unter hohem Druck

Marie: Ist dir schon einmal aufgefallen, dass hohe Drücke an vielen Stellen in der Natur auftreten und dort für viele Merkwürdigkeiten sorgen? Hier auf der Erde am Meeresboden und dann besonders im tiefen Inneren der Erde wirken ja enorme Drücke. Gerade heute stand in der Zeitung, dass am Meeresboden in 2 km Tiefe heiße Quellen Wasser mit einer Temperatur von 400 Grad ausspucken, ohne dass dieses Wasser dabei sprudelnden Dampf entwickelt oder blubbernd kocht! Der hohe Druck sorgt dort dafür, dass es ganz einfach flüssig bleibt und viele Mineralstoffe mit sich führt.
Noch viel gewaltiger sind aber die Drücke im Inneren der Erde, im Zentrum der großen Planeten und erst recht im Inneren der Sterne! Es ist schon schwer, sich vorzustellen,

was diese Drücke dort bewirken! Doch nicht nur im Weltall, auch bei vielen technischen Entwicklungen wie Dampfmaschinen, Benzin- und Dieselmotoren, bei Raketen und Sprengstoffen und auch an vielen Stellen in der chemischen Industrie, bei der Herstellung von Düngemitteln, von Kunststoffen oder von koffeinfreiem Kaffee, überall wird mit hohem Druck gearbeitet. Neuerdings werden sogar Lebensmittel mit hohem Druck besser haltbar gemacht!
Weist du, dass unser alter Alchemist die Welt der hohen Drücke oft als moderne Alchemie bezeichnet? Damit ich das verstehe und weil in unserem Geschichtsunterricht viel mehr über Kriege als über die Entwicklung der Naturwissenschaften berichtet wird, hat mir unser Herr Professor mal einige Bücher über Alchemisten und die frühe Entwicklung der Naturwissenschaften im Mittelalter hingelegt, damit ich die Sprache der Alchemisten und damit auch die Begriffe einer modernen Alchemie besser verstehen kann.
Anmerkung des Alchimisten: *Viele Begriffe und Personen, die Marie und Helen im Folgenden erwähnen, werden oft nicht genau erklärt. Nützliche Hinweise zu diesen Begriffen und Personen findet ihr aber sehr leicht bei* www.Wikipedia.de. *Im Text sind solche Wikipedia-Stichworte blau markiert und mit der Wiki-Adresse hinterlegt. Für gründliche Leser liefern diese Wikipedia-Stichworte sicher sehr viele zusätzliche Informationen, aber in vielen Fällen wird es besser sein, erst einmal weiter zu lesen und später dann erst nachzuschlagen.*
Helen: Aber Marie, warum nennst du ihn den "großen Alchemisten"?
Marie: Ja, Helen, man sagt doch, dass die Alchemisten vor allem künstlich Gold erschaffen wollten. Das sieht er wohl etwas anders, aber auch bei ihm gab es so etwas wie den Stein der Weisen. Das war doch früher ein wundersames, meist gar nicht klar beschriebenes Hilfsmittel, um dieses Werk des Goldmachens zu vollenden. Die einzelnen

Alchemisten hatten dabei recht unterschiedliche Vorstellungen, und da die meisten Berichte über die Alchemisten ja von Schreiberlingen stammen, die wenig vom Tagewerk der wahren Alchemisten wussten, werden hier immer wieder fantastische Vorstellungen wie bei Harry Potter blumig ausgemalt. Hast du dir schon mal den komischen Eisenklotz auf dem Schreibtisch unseres Alchemisten genauer angesehen? Er meint, das wäre für ihn so etwas wie sein Stein der Weisen.

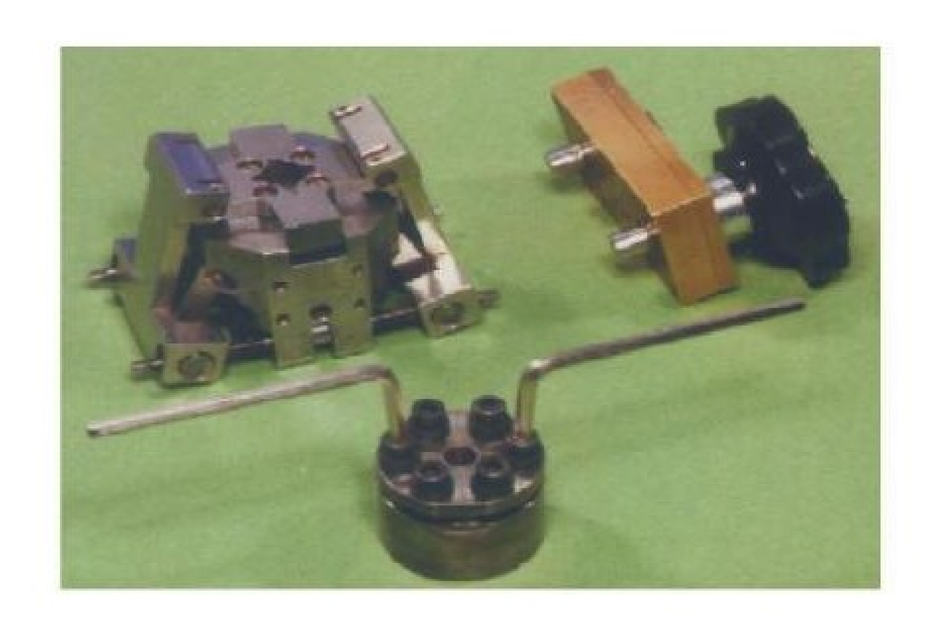


Abbildung 3: Der Stein des Weisen bei unserem großen Alchemisten

Helen: Wie kommt er denn darauf? Weißt du, was er damit meint? Und was der Stein der Weisen für die frühen Alchemisten denn so war?

Marie: Nun ja, er hat mir einmal gesagt, dass dieser Eisenklotz hier in Wirklichkeit eine ganz besondere Hochdruck-Apparatur ist. Er nennt diesen Klotz auch manchmal Diamantstempel-Hochdruckzelle und meint, dass uns dieser Stein der Weisen auf unserer weiteren Reise durch die Welt der hohen Drücke wie eine Richtschnur oder wie ein Kompass begleiten wird! Wie ein Mikroskop einen Blick in den Mikrokosmos ermöglicht, so eröffnet diese

Hochdruckzelle ein Fenster in die Welt der hohen Drücke. Ich glaube, der große Alchemist wird uns das noch genauer zeigen. Auf jeden Fall hat dieser unscheinbare Klotz wie ein moderner Stein der Weisen es unserm Alchemisten erst ermöglicht, ganz merkwürdige neue Stoffe zu erzeugen! Das war wohl seine "Moderne Alchemie".

Wenn wir mit ihm in seine Welt der hohen Drücke reisen, werden wir wohl "heißes Eis" kennen lernen. Eine Station wird uns zum schwarz-rot-goldenem Schwefel führen. Gelber, oranger, violetter und schwarzer Luft werden wir begegnen.

An einer Zwischenstation werden wir uns einige Baupläne von Kristallen näher ansehen, damit wir dann mit der Sprache der Kristallographen die weiteren Landkarten auf unserer Reise besser lesen können.

Die vielen einzelnen Stationen unserer Reise muss ich dir hier noch nicht alle verraten. Nur soviel kann ich jetzt schon sagen: Nach dieser Reise wird "Die bunte Welt der Elemente" unseres großen Alchemisten sicher auch für dich eine ganz besondere Bedeutung gewinnen. Sie wird dich an viele Stationen der Reise erinnern, sie wird dir zeigen, wo heute noch große weiße Flecken in der Hochdrucklandschaft auf neue junge Forscher warten. Ja, vielleicht wird dich diese Reise auch dazu anregen, deine eigene "Welt der Elemente" auszudrucken und auf eine Küchenrolle aufzukleben. Dann hast du deinen eigenen Globus für einen Teil der Welt der hohen Drücke!

Helen: Marie, du hast doch sicher auch schon gesehen, dass unser Alchemist diese Farbmuster so aufgearbeitet hat, dass sie zwei Kaffeetassen zieren. Vielleicht wird man diese Kaffeetassen demnächst auch mal wo kaufen können. Aktuelle Informationen dazu wird er dann sicher auf seiner Webseite angeben: www.mog-group.de/Elemente

Die Blüte der Alchemie

Marie: Helen, hast du dir schon mal eines der vielen Bücher über Alchemie aus dem Regal unseres großen Alchemisten angesehen?
Helen: Nein, wieso?
Marie: Nun, in diesen Büchern findet man einiges über die Entwicklung der Naturwissenschaften und damit auch einen ersten Weg in die Welt der hohen Drücke. Schau dir mal dieses Bild 4 einer Alchemistenküche hier an, mit all den verschiedenen Geräten zum Zerkleinern, Destillieren, Kondensieren, Sublimieren, Separieren, Dekantieren, Kristallisieren, Schmelzen, Filtrieren, Verbrennen, Vermischen, Verdünnen, Potenzieren und vielen anderen merkwürdigen Prozeduren.

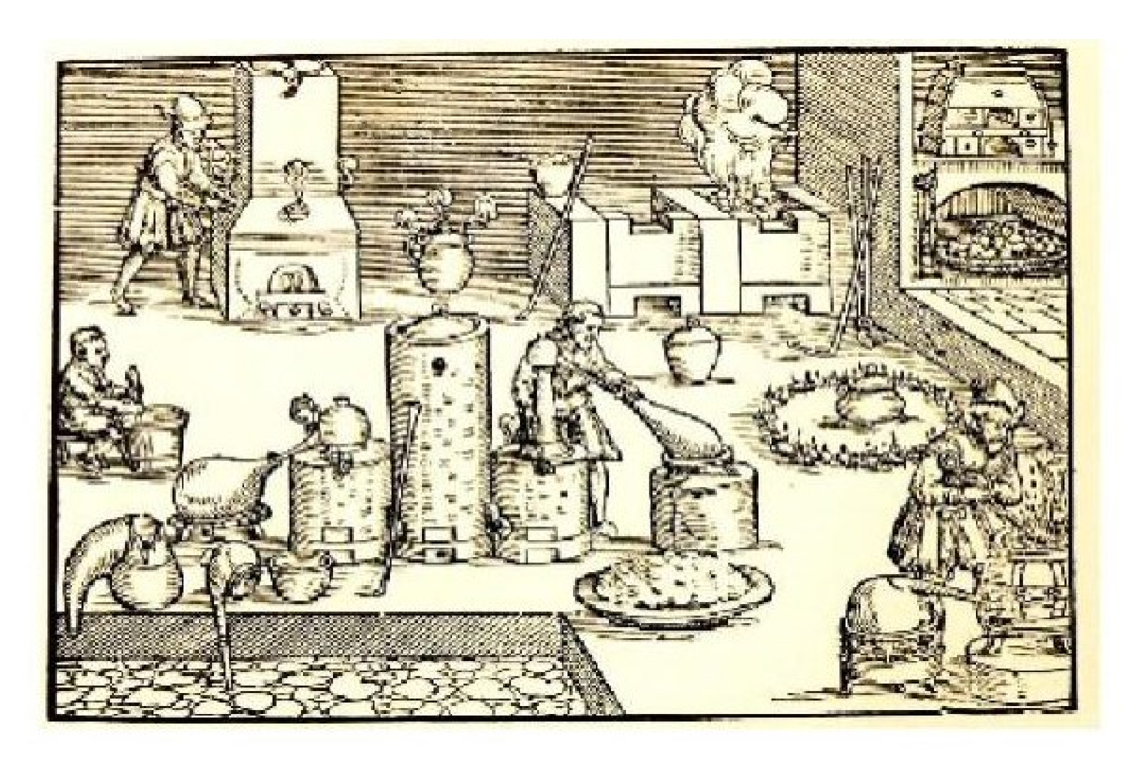


Abbildung 4: Alchemistenküche um 1574 aus dem Bergwerksbuch von L. Ercker. *Mit freundlicher Genehmigung des Kosmos Verlags, entnommen aus: G. Kernstein, Entschleierung der Materie 1962, Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co. KG, Stuttgart*

Helen: Was haben die alles gemacht? Zerkleinern kenne ich noch! Dann wird es aber immer merkwürdiger!
Marie: Ja, ich wollte dir nur zeigen, dass diese Alchemisten schon viele neue Begriffe und neue Prozeduren eingeführt haben, die heute vielleicht nur noch die Fachleute kennen. Dazu haben sie dann auch noch eine alte Symbolsprache verwendet, die ähnlich wie unsere heutigen Verkehrsschilder eine bessere internationale Verständigung ermöglichte, denn all das Wissen wurde mal in arabisch, mal in hebräisch, mal in griechisch und mal in Latein niedergeschrieben. Hinzu kam noch, dass man die Temperatur ja auch noch gar nicht richtig messen konnte. So musste man die Temperatur mit Begriffen wie warmes Wasser, schwache Glut, schwache Flamme oder heiße Glut umschreiben und auch für solche Begriffe gab es dann noch extra Symbole.
Weißt du, dass der alte Begriff des Potenzierens auch heute noch bei den Apothekern für mehrfaches Verdünnen von homöopathischen Lösungen verwendet wird?
Wenn man sich so ein Bild einer Alchemistenküche näher ansieht, kann man erahnen, dass hier mit vielen merkwürdigen Apparaturen nur einfache chemische Prozesse ausprobiert wurden.
Diese Alchemistenküchen hatten im Mittelalter schon eine lange Tradition hinter sich. Schon für die Gewinnung von Kupfer aus Kupfererz und das Legieren von Kupfer mit Zinn zu Bronze in der "Bronzezeit" musste man bereits eine besondere Handwerkskunst der Metallbearbeitung beherrschen. Die spätere Eisengewinnung und auch das besondere Schmieden von Schwertern mit gut gehärteten Klingen wurde schließlich als besondere Kunst angesehen, mit vielen wohl behüteten Regeln. Durch Patentanmeldung konnte man damals das Wissen noch nicht schützen! Die Vorschriften und Arbeitsschritte waren sicher nicht so genau festgelegt, dass man immer das gleiche Ergebnis erhielt. Damit die Arbeit zum erhofften Ziel führte, musste man deshalb wohl jedes Mal auch noch die Götter anrufen und in

der letzten Verzweiflung vielleicht auch einen Pakt mit dem Teufel eingehen. Kam doch das Wissen der Alchemisten im Wesentlichen aus der heidnischen Welt des Morgenlandes mit fremden Götzen und ketzerischem Glauben. Sicher war die Metallgewinnung und Metallveredelung bei den alten Ägyptern schon eine hohe Kunst, die von den Priestern in den Tempeln gehütet wurde. Dabei wurden Bronze und Eisengegenstände auch in verschiedener Weise mit Gold überzogen und neue härtere Goldlegierungen hergestellt, was dann auch vielfach als "Goldmachen" bezeichnet wurde. Schon früh spielte dabei das Quecksilber eine große Rolle. Vereinigte dieses flüssiges Metall in sich doch so unterschiedliche Eigenschaften wie die von Wasser und von Metallen.

Helen: Aber Quecksilber ist doch heute auch noch ein besonderes Metall!

Marie: Ja, ja, das stimmt schon. Nur bei den wenigen Metallen, die man damals kannte, spielte es natürlich noch eine größere Extrarolle. Wie es damals so üblich war, wurden die neu gefundenen Stoffe oft auch nach Göttern benannt und ihre Eigenschaften wurden mit göttlichen Eigenschaften verglichen. Quecksilber (im Englischen: Mercury) wurde mit Eigenschaften des Gottes Merkur verglichen, Gold mit der Sonne, dem Sonnengott, oder auch mit Jupiter, dem höchsten Gott. Silber entsprach Luna, dem Mond, der in den südlichen Ländern ja immer als liebliches, weibliches Wesen angesehen wird. Das weniger edle Kupfer wurde mit Venus verglichen, Eisen mit Mars, Jupiter mit Zinn und Saturn mit Blei. Auch wenn man dann die besonderen Verfahren zur Herstellung einer bestimmten Legierung aufschreiben wollte, war es jeweils vorteilhaft, in diesen Kochrezepten Abkürzungen und Verschlüsselungen mit alten Symbolen zu verwenden[BS1671]. Mit diesen besonderen Zeichen konnten dann nur die Adepten, die eingeweihten Schüler, diese Geheimrezepte lesen, und sicher wurden dabei auch oft bewusst recht irreführende Namen mit eingeführt. Ein paar

dieser Symbole der alten Alchemisten sind in den Bildern 5 und 6 zusammengestellt und miteinander verglichen.

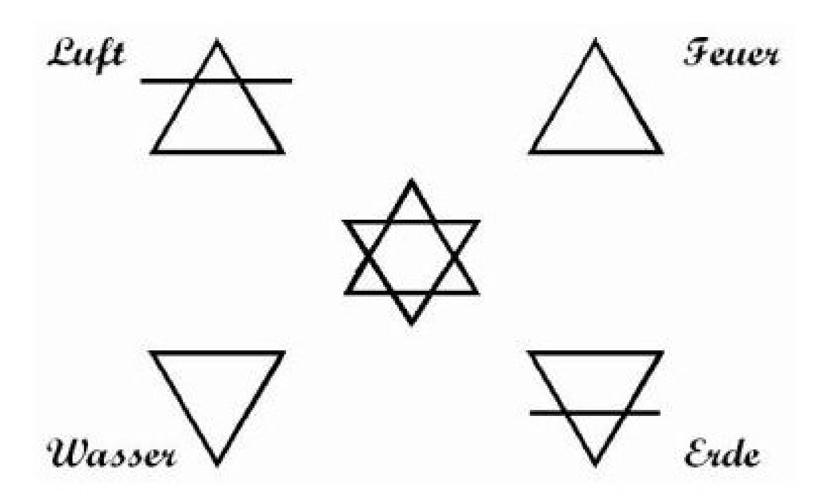


Abbildung 5: Die vier Elemente der alten Griechen

Die gleichseitigen Dreiecke hatten in der Symbolsprache der alten Griechen ja schon eine ganz besondere Bedeutung: Das aufrechte Dreieck war ein Symbol für männlich und für Feuer, das nach unten zeigend Dreieck wurde weiblich als Dreieck der Venus und als Symbol für Wasser verwendet. Beide Dreiecke übereinander ergeben den sechszackigen Stern als vollkommene Vereinigung dieser gegensätzlichen Elemente. So kann man den Stern hier auch als Symbol für den himmlischen Urstoff, die materia prima, ansehen. Wenn dieser so symmetrische Stern in unsere Welt gelangt, zerfällt er in seine irdischen Bruchstücke, in die zwei Gegensatzpaare Feuer und Wasser einerseits, und andererseits in Luft und Erde, wobei diese beiden Elemente hier als Dreiecke mit Querstrich dargestellt werden.
In der Welt der Alchemisten tauchen diese Symbole immer wieder zusammen mit anderen Zeichen auf, die viel über den damaligen Wissensstand aussagen. In besonders schöner Weise wird dieser Wissensstand für das sechzehnte Jahrhundert dargestellt in dem Frontispiz, der linken Seite vor der eigentlichen Frontseite, aus dem Werk von Basilio

Valentino[BV1717], in dem eine alte chemische Schrift des Trithemii de Sponheim[Tr1482] aus dem Jahre 1482 ins Deutsche übertragen wird.

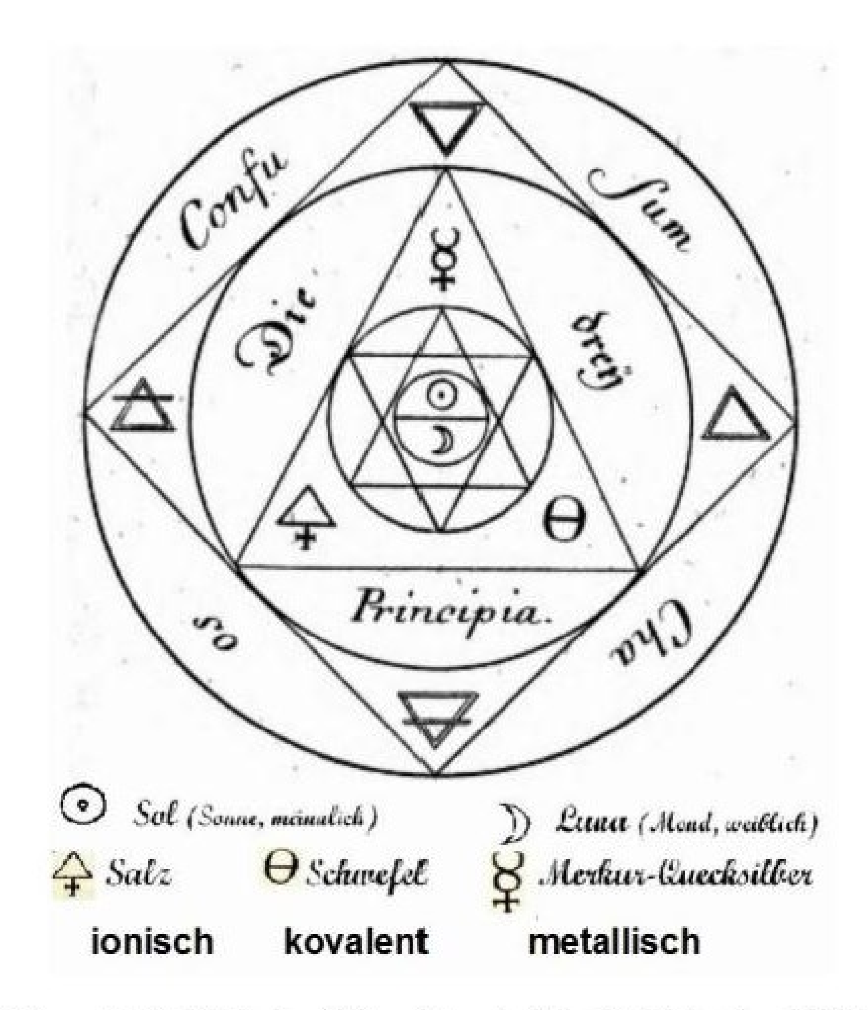


Abbildung 6: Die Welt der Alchemisten bei Basilio Valentino (BV1717)

In der entsprechenden Abbildung 6 deutet der große Kreis zunächst einmal an, dass bei der Schöpfung in diesem Weltenkreis aus dem umgebenden Chaos, dem „Confusum Chaos“, eine erste Ordnung entstand. Hier erscheinen jetzt die vier Elemente in dem von dem äußeren Kreis eingeschlossenen Quadrat. Diese vier Elemente sind durch einen inneren Kreis verbunden mit drei „Prinzipien“, die durch die drei Symbole für Salz, Schwefel und Quecksilber dargestellt sind. Der nächste Kreis umschließt den

sechszackigen Stern, der ja nichts anderes ist, als die Überlagerung der vier Element-Symbole. Im innersten Kreis steht dann das Symbol der Sonne über dem Symbol für den Mond, ähnlich wie Yin und Yang in der asiatischen Symbolik für männlich und weiblich, wobei im Mittelmeerraum die Sonne ja männlich und der Mond weiblich ist.

Helen: Marie, meinst du nicht, dass dieses Bild doch schon so etwas Ähnliches wie die moderne Tafel für die chemischen Elemente ist?

Marie: Na ja, es zeigt wohl eine Ordnung für die Elemente der alten Griechen, aber auch viele spekulative Zusammenhänge in diesem alten Weltbild der Alchemisten auf. Heute würde man die drei hier mit eingetragenen Stoffe Salz, Schwefel und Quecksilber als typische Beispiele für die drei wesentlichen Bindungstypen in der modernen Chemie ansehen. Die Salze wie Kochsalz, Pottasche, Natron oder Soda, die du vielleicht noch aus Omas Küche kennst, die bei den Alchemisten wohl bekannt waren, und die sich alle leicht in Wasser lösen, sind typische Vertreter der ionischen Bindung. Diese besonders einfachen Salze bestehen jeweils aus zwei ganz unterschiedlichen Atomsorten, einem unedlen, chemisch sehr reaktionsfreudigen Metall, wie z. B. Natrium (Na) oder Kalium (K), und einem Salzbildner, einem Halogen, oder anderen Bestandteilen von Säuren, wie z. B. Kohlendioxid (CO_2). In diesen Salzen gibt das Metallatom ein Elektron an ein Atom des Salzbildners ab, so dass beim Aufbau dieser Salzkristalle sich nicht mehr neutrale Atome sondern positiv und negativ geladene Ionen zusammenlagern. Bei solchen Stoffen spricht man deshalb von *Ionenbindung*.

Ganz anders ist die Sache bei Schwefel. Im Schwefel gibt es keine Ionen. Die Bindung der Schwefelatome muss also durch andere Kräfte erfolgen. Seit man mehr über den Aufbau der Elektronenschalen der Atome weiß, versteht man auch diese Bindung zwischen gleichartigen Atomen viel besser. Grob gesprochen werden hier unvollständig gefüllte

Elektronenschalen der Atome dadurch gefüllt, dass sich zwei Atome ein gemeinsames Elektronenpaar teilen. Die Wissenschaftler sprechen dann von kovalenter Bindung. Das beste Beispiel für einen Stoff mit *kovalenter Bindun*g ist der harte, glasklare Diamant, der nur aus reinem Kohlenstoff (C) besteht. Auch die meisten wasserunlöslichen Kristalle und Schmucksteine sind gute Beispiele für Stoffe mit kovalenter Bindung.

Ja, und das Quecksilber ist hier ein Vertreter für die *metallische Bindung*, die durch die Verteilung von gemeinsamen Elektronen über viele Nachbaratome zu einem anderen Bindungstyp bei den Metallen führt. Dabei sind diese bindenden Elektronen praktisch über den ganzen Metallkristall oder Metalldraht verteilt und ermöglichen so auch die Leitung von elektrischem Strom.

Helen: Willst du damit sagen, dass die alten Alchemisten ahnten, dass unterschiedliche Bindungskräfte für die Unterschiede zwischen den drei Stoffklassen, Salzen, schwerlöslichen (kovalenten) Kristallen und Metallen, verantwortlich sind?

Marie: Von Bindungskräften hat man damals wohl noch nicht gesprochen. Der Aufbau der Materie aus Atomen war damals auch nur eine theoretische Spekulation. Die Reaktionsfreudigkeit verschiedener Stoffe hat man viel menschlicher als "Affinität", also eine Art Zuneigung, angesehen. Aus dem Bild 6 kannst du aber noch mehr über die Welt der Alchemisten erfahren. Da gab es die Vorstellung, dass alle Materie letztlich aus einem Urstoff, der *materia prima*, entstanden ist. Das wird in diesem Bild einmal durch die Vereinigung der vier Elemente in dem sechs-zackigen Stern verdeutlicht, und dann noch einmal weiter innen durch die Vereinigung von Sonne und Mond im innersten Kreis.

Helen: Reden nicht heute die Kosmologen auch von einer "großen Vereinigung" aller Materie und aller Bindungskräfte in einer Art Ursuppe zur Zeit, als die Welt in einem Urknall entstand?

Marie: Ja, das klingt sehr ähnlich. Das werde ich dir später noch genauer erklären.
Die Alchemisten des Mittelalters waren ja die Universalgelehrten ihrer Zeit. Neben chemischen Prozessen der Metallveredelung, neben medizinischen Kenntnissen und einem umfassenden Wissen über alle möglichen Götterlehren, Religionen und Legenden hatten diese Alchemisten auch ein breites Wissen über die Philosophie und Naturlehre der alten Griechen.
Da gab es einmal den Naturphilosophen Demokrit, der allein aus logischen Überlegungen zu der Auffassung kam, dass alle Materie aus verschiedenen kleinsten, unteilbaren Teilchen bestehen müsste. Aus dem griechischen Begriff für unteilbar, *a-tomos*, entstand so unser Wort Atom. Da Harmonie und Symmetrie in dieser Zeit besonders in der Philosophie eine große Rolle spielten, meinte dazu Platon, dass diese Atome irgendwie aus gleichseitigen Dreiecken aufgebaut sein müssten. Mit vielen Dreiecksflächen, aber auch aus Quadraten und regelmäßigen Fünfecken baute er dann "ideale" hochsymmetrische Körper zusammen, die er als Modelle für verschiedene "Atome" ansah. Aber auch die vier verschiedenen Erscheinungsformen der Materie als Erde, Wasser, Luft und Feuer versuchte er so zu erklären. Heute nennen wir seine Modelle Platonische Körper, und du wirst sehen, dass diese Modelle in etwas anderer Form auch bei den modernen Alchemisten wieder auftauchen! Einige dieser Körper siehst du im nächsten Bild.



Abbildung 7: Platonische Körper (Wikipedia: Platonische Körper)

Helen: Aber werden die Atome heute nicht meistens als Kugeln dargestellt?

Marie: Für einzelne freie Atome in einem Gas sind Kugeln ein brauchbares Bild. Aber bei Kugeln denkt man immer sofort an eine feste Oberfläche, die es bei den Atomen so nicht gibt, und damit stößt das Bild der kugelförmigen Atome bei den chemischen Verbindungen und erst recht bei festen Stoffen, den Salzen, kovalenten Kristallen und Metallen, an seine Grenzen. In einem besseren Bild bestehen die Atome aus einer weiten, nebelartigen Hülle aus unheimlich leichten, ganz diffus verteilten Elektronen mit negativer Ladung ohne scharfe äußere Oberfläche und einem winzigen, schweren Kern mit positiver Ladung. Wichtig für den Aufbau der Atome ist dabei auch, dass alle Elektronen völlig gleich aussehen. Sie haben alle die gleiche negative elektrische Ladung. So nimmt man dann die Ladung eines einzelnen Elektrons als Maß für alle Ladungen, und bezeichnet sie oft als -1.

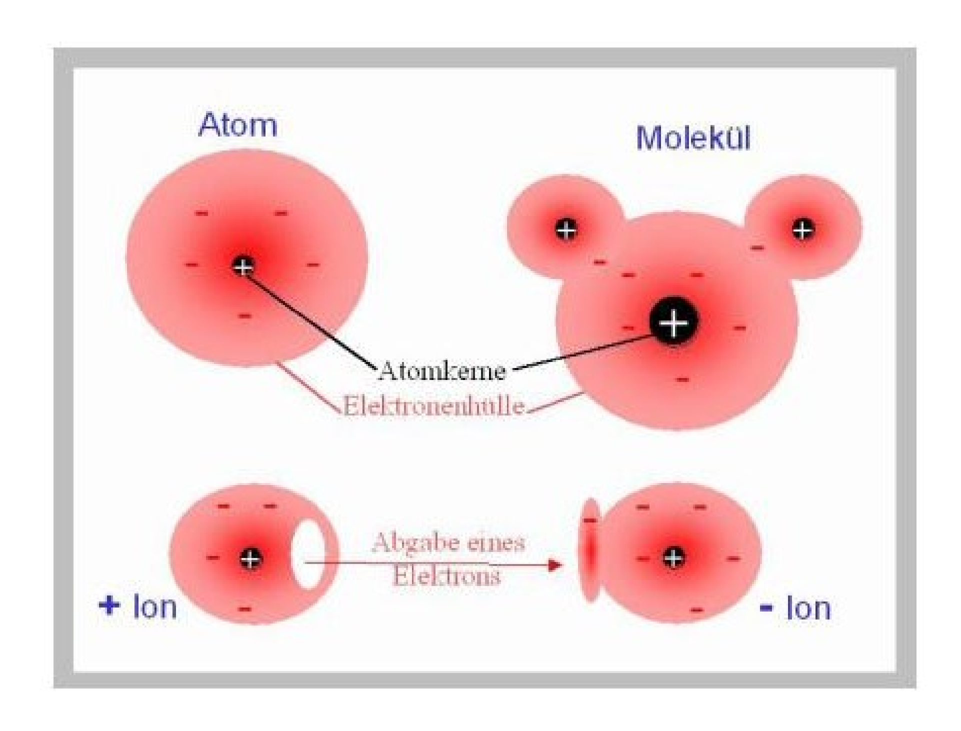


Abbildung 8: Aufbau der Atome, Moleküle und Ionen

Die Atome eines chemischen Elements besitzen alle die gleiche Zahl von Elektronen und gleich viele positive Ladungen in dem winzigen Kern. Damit kann man allen chemischen Elementen eine "Ordnungszahl" geben, mit der die Elektronenzahl und die Kernladungszahl dieses Elements angezeigt wird. Mit trickreichen Apparaturen kann man die einzelnen Atome auch wiegen und stellt dabei fest, dass nicht nur die Ladung der Atomkerne sondern auch ihre Masse in gleichmäßigen Portionen von einem Element zum nächsten zunimmt. So bekommt der Wasserstoff als leichtestes Element die Ordnungszahl 1 und auch die Massenzahl 1. Der Kern dieses normalen Wasserstoffatoms besteht damit nur aus einem Teilchen, dem positiv geladenen Proton mit der Massenzahl 1.
Aber Achtung, es gibt auch noch neutrale Teilchen mit der Massenzahl 1, die man dann Neutronen nennt. Damit wird die Massenzahl der Atomkerne nicht nur von der Zahl der Protonen sondern auch von der Zahl der Neutronen mitbestimmt. So gibt es neben den normalen Wasserstoffatomen mit der Massenzahl 1 auch noch andere mit der Massenzahl 2 und sogar 3. Die Wissenschaftler sprechen dann vom Isotop oder von den verschiedenen Isotopen eines Elements. Das führt dazu, dass die mittleren Massen der chemischen Elemente keine glatten Zahlen mehr sind, sondern nur grob der doppelten Kernladungszahl entsprechen.
Helen: Ja, damit verstehe ich, dass in dem Bild 8 hier oben die Kerne für die verschiedenen Atome unterschiedlich groß gezeichnet sind.
Marie: Du siehst aber auch, dass in diesem Bild die Atome immer noch so gezeichnet sind, als hätten sie eine scharfe Oberfläche! Es ist nicht einfach, die heutigen Modellvorstellungen über die Atome und den ganzen Mikrokosmos in einfachen Bildern darzustellen. Hier oben sind auch die Atomkerne im Verhältnis zur Größe der Elektronenhülle viel zu groß gezeichnet!

Neben diesem schematischen Bild eines Atoms siehst du hier oben auch noch das Bild eines Moleküls, in dem zwei (kleine) Wasserstoffatome mit einem (größeren) Sauerstoffatom fest verbunden sind. Der Bindungswinkel für die beiden Wasserstoffatome ist in diesem Wassermolekül gut bekannt, aber die Ladungsverteilung ist hier auch wieder nur sehr grob modellhaft dargestellt.
Anders sieht das bei Ionen aus. Da haben einzelne Atome einen Teil ihrer Ladung aus der Elektronenhülle an die Umgebung oder an andere Atome abgegeben. So entstehen dann die positiven und negativen Ionen, die in den späteren Bildern wichtig werden, wobei die Ladungsverteilung hier wieder nur sehr schematisch dargestellt ist.
Helen: Ja, die Probleme mit der Darstellung von Molekülen kenne ich vom Schreibtisch unseres Alchemisten. Da stehen verschiedene Figuren mit Stahlkugeln und Magnetstäben, aber auch ein paar Modelle mit angeschnittenen Kugeln, die wie Lego-Bausteine über Druckknöpfe miteinander verbunden sind. Er nannte diese Figuren: Kalottenmodell.
Marie: Ja, wenn man sich die Anordnung von Atomen in einem Kristall vorstellen will, sind solche Modelle sehr hilfreich. Die Vorstellung von Demokrit mit seinen kleinen, regelmäßigen Körpern gibt es aber auch heute noch in etwas anderer Form.
Schau dir mal die dichte Packung von Kugeln im nächsten Bild an!

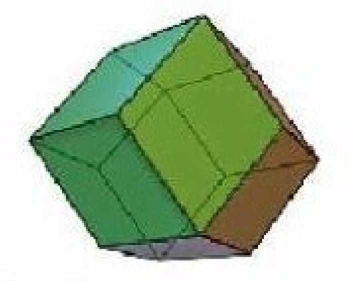



Abbildung 9: Dichte Kugelpackung und der Rhombendodekaeder (Wikipedia: Platonische Körper) als ihr bester Baustein für lückenlosen Aufbau dieser Struktur.

Wenn man hier den Raum um die Kugeln herum jeweils symmetrisch auf alle Nachbarkugeln aufteilt, dann entsteht ein regelmäßiger Körper mit 12 gleichen Flächen, die jeweils zu den nächsten Nachbaratomen hinweisen.
Was da entsteht, nennt man Rhombendodekaeder, weil dieser Körper 12 gleiche, rhombischen Außenflächen besitzt. Das ist zwar keiner der schönen Körper des Platon, aber mit vielen solchen Körpern als "Atomen" könnte man wie mit Lego-Steinen ein Kristallgitter aufbauen, das dann die gleichen Symmetrie-Eigenschaften hätte wie diese dichte Kugelpackung. Weißt du, ideal gewachsene Kristalle sind immer aus solchen kleinsten Einheiten ganz regelmäßig aufgebaut. Bei vielen Elementen enthalten diese Einheiten dann genau ein Atom in der Mitte, und wenn diese Einheiten dabei ohne Drehung nur gegeneinander verschoben sind, dann nennen die Kristallographen ein solches Gitter "primitiv". Die vielen verschiedenen Gittertypen, die bei den chemischen Elementen auftauchen, zunächst bei normalem Druck und später auch noch unter hohem Druck, führen ja gerade zu der bunten Welt der Elemente, die im Bild 2 schon mal vorgestellt wurde. Später werden wir uns dieses Bild noch in allen Einzelheiten ansehen!
Pass auf, die nächste Abbildung 10 zeigt dir noch ein Beispiel!

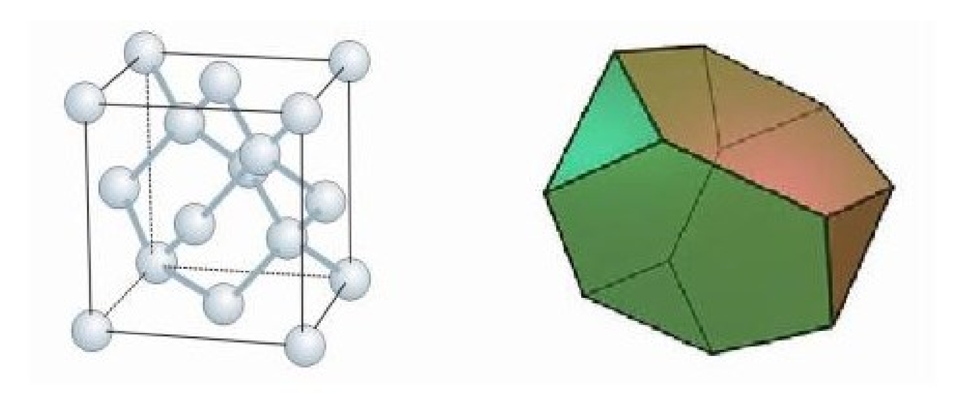


Abbildung 10: Atome als Kugeln mit vier Bindungen im Diamantgitter und ein Tetraederstumpf (Wikipedia: Platonische Körper) als Baustein für lückenlosen Aufbau dieser Struktur.

Im diesem Kristallgitter von Diamanten hat jedes Atom starke Bindungen zu 4 gleichwertigen, nächsten Nachbarn. Schneidet man hier genauso wie schon oben die kleinsten Kristallbausteine heraus, die wieder den ganzen Raum mit allen Zwischenräumen ausfüllen, dann haben diese "Atome" die Form von einem Tetraederstumpf. Die 4 großen Sechseck-Fläche liegen genau in den Mitten der Verbindungslinien zu den 4 nächsten Nachbaratomen und die 6 kleinen Dreiecksflächen an diesem Tetraederstumpf zeigen, dass jedes Atom neben den 4 nächsten Nachbarn genau von 6 zweitnächsten Nachbarn in diesen Richtungen umgeben ist.

Helen: Diese Bilder erinnern jetzt aber recht genau an die Vorstellungen der alten Griechen. Da hat sich doch gar nicht soviel geändert. Die Griechen dachten vielleicht an Körper mit festen Oberflächen, und jetzt sind diese Oberflächen bei den neuen Konstruktionen nur gedachte Flächen und im Zentrum dieser Körper befindet sich jeweils ein Atomkern. Aber diese Vorstellungen sind doch sehr ähnlich!

Marie: Ja und in modernen Büchern der Physiker oder bei Kristallographen kannst du noch viele solche Figuren heute wieder finden. Dort spricht man dann von der Wigner-Seitz-Zelle, weil die zwei Physiker E. P. Wigner und F. Seitz genau solche Formen für viele einfache Kristalle konstruiert haben, um damit die Eigenschaften der Kristalle besser zu beschreiben.

Es gibt aber noch einige andere Gedanken der alten Griechen und alten Alchemisten, die wir in anderer Form heute noch in den Vorstellungen der modernen Naturwissenschaftler wieder finden.

Das Sein und das Werden, das Ewige und das Vergängliche, die Ruhe und die Bewegung waren Begriffe, die für das Weltbild damals ganz wesentlich waren. Befruchtung, Geburt, Wachstum, Reifung, Vereinigung, Tod mit Transzendenz der Seele und Verwesung des Körper wurden als Begriffe auch in die Alchemie übernommen, um

chemische Prozesse zu beschreiben. Unser Begriff Essenz zum Beispiel stammt aus dieser Zeit und ist von dem lateinischen Wort "esse" für unser Wort "sein" abgeleitet. Essenz ist das unveränderliche Wesen einer Sache. Bei allen Lebenszyklen muss es auch eine Essenz, etwas Ewig-Bleibendes geben. Zu diesem Bild gehörten auch die vier Elemente der Griechen, die ***vier Essentia*** der Alchemisten: Erde, Wasser, Luft und Feuer.

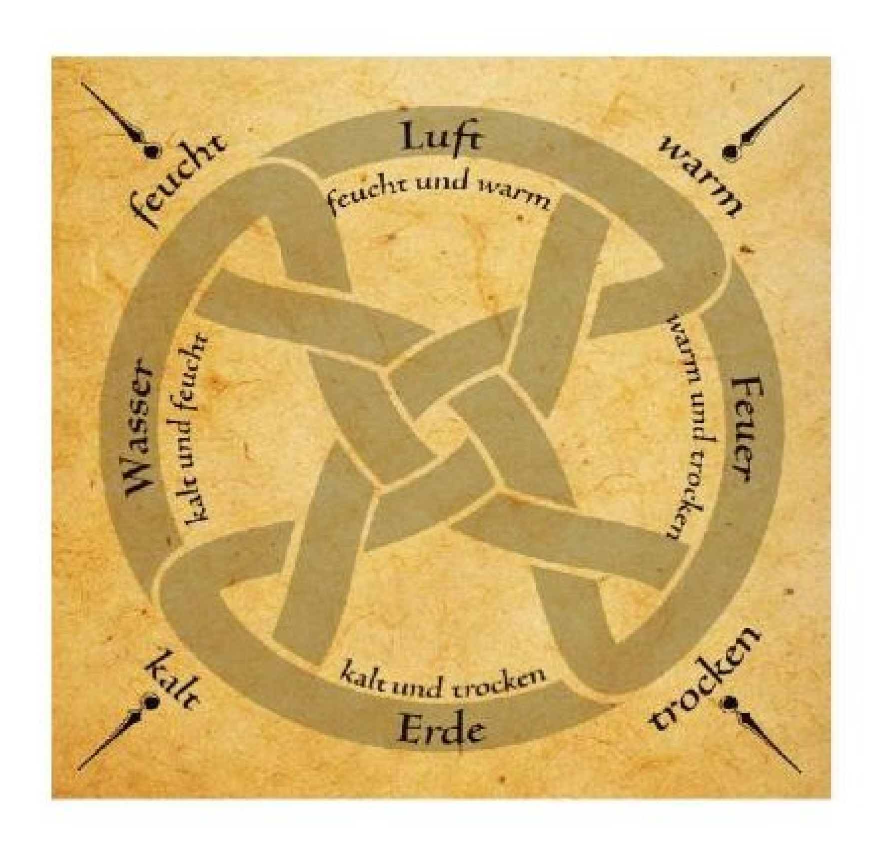


Abbildung 11: Die 4 Elemente der Griechen (Wikipedia: Vier-Elemente-Lehre)

Latein war ja die Sprache der Gelehrten im Mittelalter und der lateinische Begriff Essentia für diese vier Elemente erinnert noch daran, dass diese Elemente anders als unsere heutigen chemischen Elemente nicht einzelne Stoffe, wie Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber oder Schwefel bezeichneten, sondern Formen des Seins im Wandel der Natur.

Im Mittelalter wurde viel mystisches Zeug an diese Vier-Elemente-Lehre angehängt. Neben den regelmäßigen Körpern des Platon und der Lehre des Aristoteles, der meinte, die vier Elemente würden verschiedene Mischungen der vier Eigenschaften heiß, trocken, feucht und kalt darstellen, tauchten dann auch bei Paracelsus Naturgeister wie Salamander, Sylphen, Undinen und Gnome auf. Oft wurde auch ein Zusammenhang zwischen den vier Elementen und den vier Erzengeln Uriel, Raphael, Gabriel und Michael hergestellt. Sogar die verschiedenen menschlichen Temperamente oder Typen wie cholerisch, sanguinisch, phlegmatisch und melancholisch wurden den vier Elementen zugeordnet.

Element	*Feuer*	*Luft*	*Wasser*	*Erde*
regelmäßige Körper (Platon)	*Tetraeder*	*Oktaeder*	*Ikosaeder*	*Hexaeder (Würfel)*
Eigenschaften (Aristoteles)	*heiß-trocken*	*heiß-feucht*	*kalt-feucht*	*kalt-trocken*
Tierkreiszeichen (Astrologie)	*Widder Löwe Schütze*	*Zwilling Waage Wassermann*	*Krebs Skorpion Fisch*	*Stier Jungfrau Steinbock*
Elementarwesen *(Paracelsus)*	*Salamander*	*Sylphen*	*Undinen*	*Gnome*
Himmelsrichtungen	*Süden*	*Osten*	*Norden*	*Westen*
Erzengel	*Uriel*	*Raphael*	*Gabriel*	*Michael*
Temperament	*cholerisch*	*sanguinisch*	*phlegmatisch*	*melancholisch*

Abbildung 12: Die 4 Elemente im Mittelalter (Wikipedia: Vier-Elemente-Lehre)

Marie: Nach dieser Aufzählung all der Eigenschaften, die mit den vier Elementen im Mittelalter verbunden wurden, möchte ich dir jetzt doch zeigen, wie unser Alchemist das

heute sieht. Dazu hat er in dem bunten Bild 13 für die vier Elemente zunächst mal vier bunte Symbole eingezeichnet. Am Rand hat er auch noch die von Aristoteles hinzugefügten Eigenschaften kalt-heiß sowie feucht-trocken eingetragen. Der Pfeil links zwischen kalt und heiß zeigt an, wie die Temperatur zunimmt. Zwischen feucht und trocken ist auch ein Pfeil eingefügt, der zum heutigen Weltbild besser passt, wenn man hier statt feucht und trocken einen Maßstab für die dichte des Stoffes oder noch besser für den äußeren Druck einführt. Der Temperaturachse gibt man dann natürlich auch noch einen passenden Maßstab. Du siehst schon, wenn man von Bildern der alten Alchemisten zu modernen Vorstellungen übergehen will, werden physikalische Größen, die man messen kann, sehr wichtig.

Das waren neue Gesichtspunkte, die in der Zeit von Galileo Galilei um 1600 in die Naturwissenschaften eingeführt wurden. Sinngemäß soll er gesagt haben, dass man alles messen soll, was man messen kann, und alles, was man nicht messen kann, soll man messbar machen. Das war ein völlig neues Weltbild, eine Zeitenwende in der Naturbetrachtung!

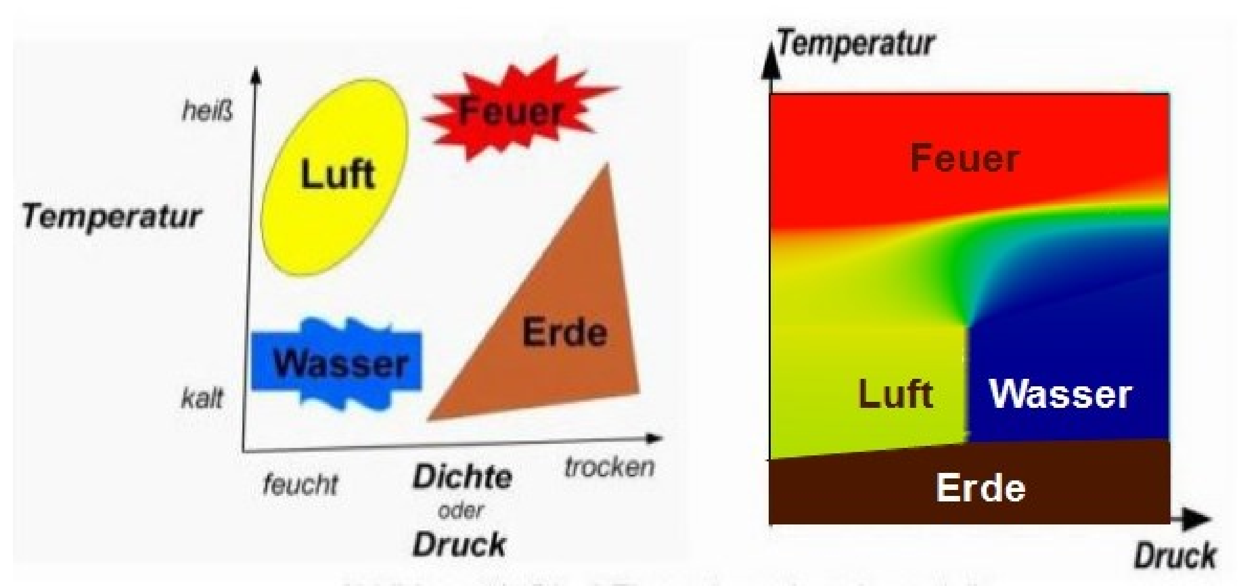


Abbildung 13: Die 4 Elemente anders dargestellt

Was diese Zeitenwende für das bunte Bild 13 bedeutet, werde ich dir gleich zeigen, aber vorher möchte ich dir noch die alte Frage stellen, ob man die Natur mit diesen vier Elementen, mit diesen *vier Essenzen*, vollständig erklären kann, oder ob nicht vielleicht doch noch eine *fünfte Essenz*, eine Quintessenz, zur vollständigen Beschreibung der Materie fehlt?

Aristoteles sprach da von einem Äther, der die ganz Welt erfüllt. Andere Alchemisten glaubten wohl eher an einen Urstoff, den sie in ihrem Latein auch m*ateria prima* oder *prima materia* nannten. Sicher war dabei wohl immer umstritten, ob die *prima materia* eher der Urstoff für alle vier Elemente oder doch vielleicht eher so etwas wie eine fehlende Quintessenz sein sollte, eine himmlische, unwandelbare Substanz. Es gab also immer wieder die Fragen:

Was ist denn diese Quintessenz?

Marie: Wie mir unser Alchemist mal seine moderneren Bilder über die vier Elemente zeigte, hat er mir genau diese Frage gestellt! Es war die Frage nach dem, was neben den vier Elementen fehlen könnte, um die Natur vollständig zu beschreiben. Ist diese Quintessenz so etwas wie ein Äther, der der unbelebten Natur eingehaucht werden müsste, um Leben zu erzeugen? So etwas wie die Liebe, die als fünftes Element noch fehlte?

Du siehst, dass diese Frage nur der Anfang von einem langen Gespräch sein konnte, in dem ich nur die Gegenfrage stellen konnte:

Was ist die Quintessenz dann heute?

Der Alchemist: Das war mir schon klar, dass diese Frage kommen muss, denn selbst in einer modernen Alchemie ist es nicht einfach, darauf eine gute Antwort zu geben. In den alten Bücher über Alchemie findest du auf solche Fragen keine klaren Antworten. Diese Bücher sind ja meist nur Bücher über die Alchemisten und nicht von Alchemisten selbst geschrieben. So wie heute über einen Harry Potter geschrieben wird, konnte man auch zu jener Zeit mit Bücherschreiben wohl eher Geld verdienen, wenn man phantastische Geschichten über Alchemisten erfand statt über ihre Arbeiten und Denkweisen zu berichten. Selbst wenn die Namen der Alchemisten nicht frei erfunden waren, wurden neben Tatsachen immer viele Legenden mit eingefügt. Schon damals verkauften sich Legenden besser als reine Sachbücher!

So gibt es viele Schriften über die großen arabischen Wissenschaftler Gabir und Avicenna, die wohl überwiegend mystische Legenden wiedergeben. Wer konnte damals wohl naturwissenschaftlich-philosophische Schriften aus dem Arabischen so übersetzen, dass auf dem langen Weg in unsere Welt der Inhalt noch verständlich blieb? Überall

wurden Legenden den einzelnen Alchemisten angedichtet, so dass fast nur noch Märchen übrig blieben. Was wurde aus dem Dr. Faust bei Goethe? Wie diese frühen Naturforscher und Philosophen die Grundlage für unsere heutigen Naturwissenschaften schufen, will ich dir gleich erklären.
Hier will ich aber erst noch mal daran erinnern, dass der Begriff Alchemist im frühen Mittelalter entstand, als Christen in der Zeit der Kreuzzüge der islamisch-arabischen Welt begegneten. Zu dieser Zeit pflegten im Abendland die Klöster die Wissenschaft und unabhängige Forschung war kaum denkbar. Die Kirche besaß die alleinige Wahrheit und bestimmte das Weltbild. Unabhängige Denker, die womöglich auch noch verbotene Schriften der satanischen Araber lasen, konnten als Ketzer verurteilt werden. Was blieb diesen Alchemisten anderes übrig, als ihre Arbeit in mehr oder minder geheimen Zirkeln zu diskutieren und in ihre Schriften christliche Symbole mit einzuarbeiten. Gott, der alleinige Schöpfer, musste auch dem Stein der Weisen seine Kraft verliehen haben, andernfalls wären der Stein der Weisen und alle Alchemie ja Teufelswerk. Wer mit medizinischen Kenntnissen aus dem Morgenland heilen wollte, hatte doch sicher einen Pakt mit dem Teufel abgeschlossen! Das Bild der Alchemisten dieser Zeit war sicher stark von der Kirche und von der wenig gebildeten, christlich-fundamentalistischen Bevölkerung geprägt. Erst in der Zeit der Renaissance und der Aufklärung wurde unabhängige Forschung langsam möglich. Galilei wurde für die Verbreitung seiner Überzeugung noch verurteilt! Wenn man spitzfindig ist, wurde er verurteilt, weil er behauptete, die "Wahrheit" zu kennen! Die "Wahrheit" ist aber eine Glaubenssache, für die die Kirche ein Monopol besitzt. Wissenschaftler sind heute bescheidener und sprechen nur noch von "Erkenntnissen", die sich im Laufe der Zeit ändern können, und die Erkenntnisse der Astronomen jener Zeit werden von der katholischen Kirche auch nicht mehr so bekämpft. Die düstere Darstellung und Verleumdung der

Alchemisten wurde aber bis auf den heutigen Tag kaum revidiert!
Und wie sieht es heute mit der Lehre von Charles Darwin über die Entwicklung der Arten aus?
In wissenschaftlichen Kreisen ist diese Lehre durch eine riesige Zahl einzelner Erkenntnisse umfassend bestätigt, aber dennoch gibt es nicht nur in den USA weit verbreitete, fundamentalistische Sekten, die göttliche Einzelschöpfung verschiedener Lebewesen und der Menschen allein mit Zitaten aus der Bibel begründen und alle wissenschaftlichen Erkenntnisse verwerfen. Dieser Kreationismus ist heute wohl noch ein gutes Beispiel für die eigenartige Ablehnung wissenschaftlicher Erkenntnisse durch Fundamentalisten.
In diesem Sinne waren die Alchemisten nur Wissenschaftler ihrer Zeit, die durch ihr unabhängiges Denken und Forschen mit einem Blick über die engen Grenzen des Abendlandes hinaus in Schwierigkeiten mit der Gewalt der Kirche und der indoktrinierten Bevölkerung gerieten. Es ist also gar nicht verwunderlich, dass dieses Brandmarken der Alchemisten erst im Laufe der Aufklärung verloren ging. Dann sprach man auch nicht mehr von Alchemisten sondern von Humanisten, Universalgelehrten oder Naturforschern. Eine wirkliche Rehabilitierung der Alchemisten steht aber noch aus!
Marie: Wolltest du mir nicht die Quintessenz erklären?
Der Alchemist: Ja, ich weiß schon, dass ich manchmal zu weit aushole, aber ohne einen kleinen Einblick in die Welt der Alchemisten, kann man doch kaum verstehen, was heute "Quintessenz" bedeuten soll. Wenn ihr darauf wirklich eine vernünftige Antwort wollt, muss ich eben doch noch etwas weiter ausholen.

Moderne Alchemie

Der Alchemist: Schaut euch dazu zunächst mal hier in dem schematischen Bild 14 das Phasendiagramm eines einfachen Stoffes an, mit dem ich euch zeigen kann, dass in der modernen Chemie und Physik noch viele Bilder der Alchemisten auftauchen.

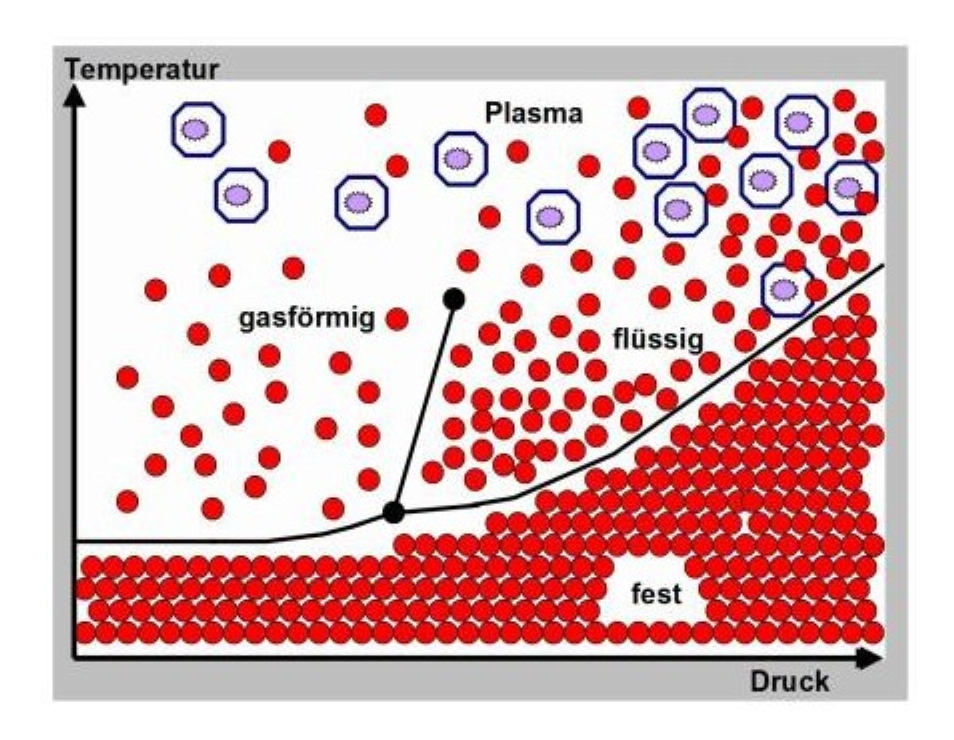


Abbildung 14: Phasendiagramm eines einfachen Stoffes

Die vier Elemente der Alchemisten, die vier Essentia, sind hier mit den modernen Namen für die vier möglichen Zustände oder Phasen eines einfachen Stoffes beschriftet. Statt Erde steht hier "fest", statt Wasser gibt es hier den Bereich für "flüssig", statt Luft steht hier "gasförmig" und in dem Bereich des Feuers steht hier "Plasma". Dabei sind hier die Atome, Ionen und freien Elektronen schematisch als rote Kugeln, violette Sterne und eckige Ringe dargestellt, um anzudeuten, was in einem mikroskopischen Bild die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen Bereichen sind.

Flüssig, fest und gasförmig kennt ihr als die verschiedenen Erscheinungsformen von reinen Stoffen. Den Plasmazustand der Luft habt ihr in Blitzen schon gesehen! In Blitzen ist die Luft so stark erhitzt, dass viele Moleküle oder Atome so heftig aneinander stoßen, dass einzelne Elektronen aus der Hülle dieser Atome heraus geschlagen werden. Dann können sich diese Elektronen frei bewegen oder an andere Atome anlagern, so dass neben den freien Elektronen auch positiv und negativ geladene Ionen entstehen, die dann den elektrischen Strom im Blitz zwischen den Wolken und der Erde transportieren. Auch in unseren Energiesparlampen wird in ähnlicher Weise aus Quecksilberdampf ein Plasma gebildet, das dort den Strom leitet und dann durch Stöße der Ionen und Elektronen mit der besonders beschichteten Glaswand zu dem bekannten, energiesparenden Leuchten führt. Auch die heiße, leuchtende Sonnenoberfläche befindet sich in einem solchen Plasmazustand. Ihr seht, der Plasmazustand der Materie kann nicht nur im Feuer, sondern auch noch an vielen anderen Stellen beobachtet werden. Er ist wohl sogar der überwiegende Zustand der Materie im Weltall und gehört damit wie die drei anderen bekannteren Zustände zu jedem vollständigen Zustandsdiagramm eines beliebigen Stoffes. Bei Molekülen sind solche Phasendiagramme manchmal nicht ganz so einfach, weil in der flüssigen und gasförmigen Phase bei hohen Temperaturen die Moleküle chemisch reagieren und zerfallen können.
(Interessante Wikipedia-Stichworte sind in diesem Zusammenhang Plasma (Physik) und Plasmasphäre.)
Am linken Rand der Abbildung 14 seht ihr wie im Bild 13 einen Pfeil für zunehmende Temperatur und am unteren Rand wieder einen Pfeil für zunehmenden Druck. Wenn man vom Bild der alten Alchemisten zur neuen naturwissenschaftlichen Beschreibung übergeht, wird diese Landschaft durch besondere Grenzlinien aufgeteilt. Auf normalen Landkarten ist nach oben die Richtung nach

Norden, nach rechts die Richtung nach Osten und am Kartenrand meist mit kleinen Stichen die Entfernung in Metern oder Kilometern eingetragen. In einem modernen Phasendiagramm entspricht die eine Richtung zunehmender Temperatur und die andere Richtung zunehmendem Druck. So kann man in der Welt der hohen Drücke für alle möglichen Materialien Phasendiagramme genau wie Landkarten erstellen. Da die Physiker und Chemiker heute immer alles genau vermessen, werden die Ränder dann auch ordentlich mit Zahlenwerten für Temperatur und Druck beschriftet. Die Grenzlinien zwischen den verschiedenen Phasen erhalten dabei eine ähnliche Bedeutung wie in einer Landkarte die Grenzen zwischen verschiedenen Ländern.

Ein Dreiländereck bezeichnet man hier als Tripelpunkt*.* Drei Grenzlinien und drei Phasenbereiche treffen sich in diesem Punkt. Die rechte Grenzlinie zwischen fester und flüssiger Phase kennt ihr als Schmelzkurve. Sie zeigt, dass die Schmelztemperatur vom Druck abhängt. Das flüssige Quecksilber wird zum Beispiel bei normaler Raumtemperatur fest, wenn man es stark zusammendrückt. Eis andererseits schmilzt zunächst unter Druck, aber dieses ungewöhnliche Verhalten ist eine Besonderheit von Wasser in der Welt der hohen Drücke!

Die linke Grenzlinie trennt fest und gasförmig. Das direkte Verdampfen eines festen Stoffes wird Sublimation genannt. Vielleicht erinnert ihr euch daran, dass wir bei kaltem Wetter manchmal gemerkt haben, dass der Schnee verschwindet, obwohl es viel zu kalt zum Schmelzen war. Der Schnee ist direkt verdampft, oder besser gesagt sublimiert. Druck spielt hier keine große Rolle! Die dritte Grenzlinie trennt die Bereiche von gasförmig und flüssig. Sie verläuft hier schräg nach oben bis zu einem für jeden Stoff charakteristischen Endpunkt, der üblicherweise als kritischer Punkt bezeichnet wird. Dieser kritische Punkt ist durch die Zahlenwerte für die kritische Temperatur und den kritischen Druck festgelegt.

Was hier passiert, könnt ihr auch mit den Überlegungen von Demokrit ganz gut verstehen. Er stellte sich schon vor, dass die Atome in allen Stoffen in unterschiedlicher Bewegung sind. Das entspricht recht gut auch dem heutigen Bild!
In festen Stoffen sind die Atome oder Moleküle meist auf festen Plätzen angeordnet und führen um diese Plätze nur Zitterbewegungen aus. In Flüssigkeiten sind die Bewegungen viel weiträumiger und schneller, so dass die regelmäßige Anordnung der Atome in einem festen Kristallgitter zusammenbricht. In einem Gas sind die Bewegungen noch großräumiger und noch schneller als in einer normalen Flüssigkeit. Meist legen die Atome weite Strecken im freien Flug zurück, bevor sie wieder mit einem anderen Atom zusammenstoßen. In diesem Bild besteht der Unterschied zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit nur in der Häufigkeit der Stöße und der Weite der freien Flugstrecken. Wenn man ein Gas zusammenpresst, werden diese freien Flugstrecken immer kleiner, so dass man bei gleicher Temperatur von der Gasphase in die flüssige Phase gelangen kann, aber nur unterhalb der kritischen Temperatur! Nur dann erreicht man bei dieser Kompression bei einem bestimmten Druck die Siedekurve. Dort fallen aus dem Gas solange Flüssigkeitströpfchen aus, bis das ganze Gas in den flüssigen Zustand umgewandelt ist. Diese Phasenumwandlung habt ihr beim Wasserkochen und beim Niederschlag von Dampf am kalten Topfdeckel schon beobachtet! Beim normalen Wasserkochen wird dabei die Temperatur bei konstantem äußeren Luftdruck erhöht. Bei konstantem Druck kreuzt man dabei die Siedekurve in diesem Phasendiagramm von unten nach oben beim Kochen und umgekehrt von oben nach unten beim Kondensieren. Beim Komprimieren wird dagegen die Siedekurve von links aus der Gasphase nach rechts in die flüssige Phase gekreuzt.
Ist die Temperatur größer als die kritische Temperatur, dann wird die Bewegung der Teilchen so heftig, dass die

Anziehung zwischen den Teilchen keine große Rolle mehr spielt. Dann gibt es auch keine Kondensation von Tröpfchen mehr. Man befindet sich in dem Phasendiagramm oberhalb des kritischen Punktes, der das obere Ende der Siedekurve markiert. In diesem überkritischen Bereich oberhalb der kritischen Temperatur kann man flüssig und gasförmig nicht unterscheiden. Diesen Zustand kannten die alten Griechen und die Alchemisten noch nicht. Dieser überkritische Bereich aus der Welt der hohen Drücke ist inzwischen bei vielen reinen Stoffen genau untersucht. Bei vielen Stoffen, insbesondere bei Metallen und vielen Salzen sind dabei aber die Temperaturen schon so hoch, dass man bereits ein Plasma erzeugt. Da auch der Übergang in den Plasmazustand in diesem Phasendiagramm durch keine scharfe Grenze gekennzeichnet ist, sondern ganz allmählich durch die Zunahme an ionisierten Teilchen erfolgt, können wir hier auch keine extra Grenzlinie einzeichnen. Fällt euch hier auf, dass ein solches modernes Phasendiagramm doch noch viel Ähnlichkeit mit den Bildern der alten Alchemisten für die vier Elemente, für die vier Essentia, aufweist, nur dass man heute hier bei den vier Phasen meist vom Aggregatzustand der Materie spricht?

Helen: O.K., und wo bleibt hier die Quintessenz?

Der Alchemist: Anders als bei den alten Griechen, die nur die Vorstellung von unteilbaren Atomen entwickelten, tauchen in dem modernen Bild auch Moleküle, Atome, Ionen und Elektronen auf. Habt ihr denn in der Schule schon was von Radioaktivität gehört?

Helen: Na klar! Bei der Katastrophe in Fukushima wurde doch die ganze Umgebung radioaktiv verstrahlt!

Der Alchemist: Und woher kam die Strahlung?

Helen: Da spricht man doch von radioaktiven Elementen, die mehr oder weniger schnell zerfallen und so die Umgebung verseuchen.

Der Alchemist: Weißt du, dass es auch chemische Elemente gibt, die ganz natürlich radioaktiv zerfallen, und

dass Marie Curie, Pierre Curie und Henri Becquerel für die genaue Untersuchung dieser natürlichen Radioaktivität 1903 den Nobelpreis erhielten? Damit haben sie der Wissenschaft ein ganz neues Feld eröffnet. Sie erkannten, dass auch die Atomkerne teilbar sind, und dass bei der Teilung der Atomkerne neue bis dahin unbekannte Teilchen entstehen. Die Namen dieser neuen Elementarteilchen will ich hier gar nicht alle aufführen. Im Laufe der Zeit wurde daraus ein ganzer Elementarteilchen-Zoo, denn man beobachtete auch bald danach, dass Kosmische Strahlung, die aus dem Weltall auf unsere Erdatmosphäre trifft, ganze Teilchenschauer von instabilen Elementarteilchen erzeugt.
Helen: Und was hat jetzt der Elementarteilchen-Zoo mit der Quintessenz zu tun?
Der Alchemist: Das wirst du gleich sehen. Ohne einen groben Überblick über den Mikrokosmos mit der Welt der Elementarteilchen kann ich dir eine moderne Vorstellung von Quintessenz nicht erklären. Ihr werdet sehen, dass wir dabei auch einen ersten groben Überblick über die weite Welt der hohen Drücke gewinnen.
Wenn ihr das moderne Weltbild verstehen wollt, wenn ihr wissen wollt, was wir im Weltall alles finden können, was im Weltall so passiert und was die Welt zusammen hält, dann muss ich euch wohl zunächst erklären, wie unser Mikrokosmos und unser Makrokosmos zusammenhängen. Erst dann können wir unsere Reise durch die Welt der hohen Drücke wirklich beginnen. Ihr werdet euch wundern, welchen exotischen Zuständen der Materie wir dort begegnen. Den meisten Menschen ist gar nicht bewusst, wie weit unsere Kenntnisse heute hier reichen! Dass der Mensch und alles was lebt, aus einer Unzahl von Zellen besteht, die etwas kleiner als 1 mm sind, ist euch nicht neu. Was gibt es für euch, was kleiner ist?
Helen: Da kenne ich was! Die Viren, die viele Krankheiten verursachen, sind doch viel kleiner als Bakterien!

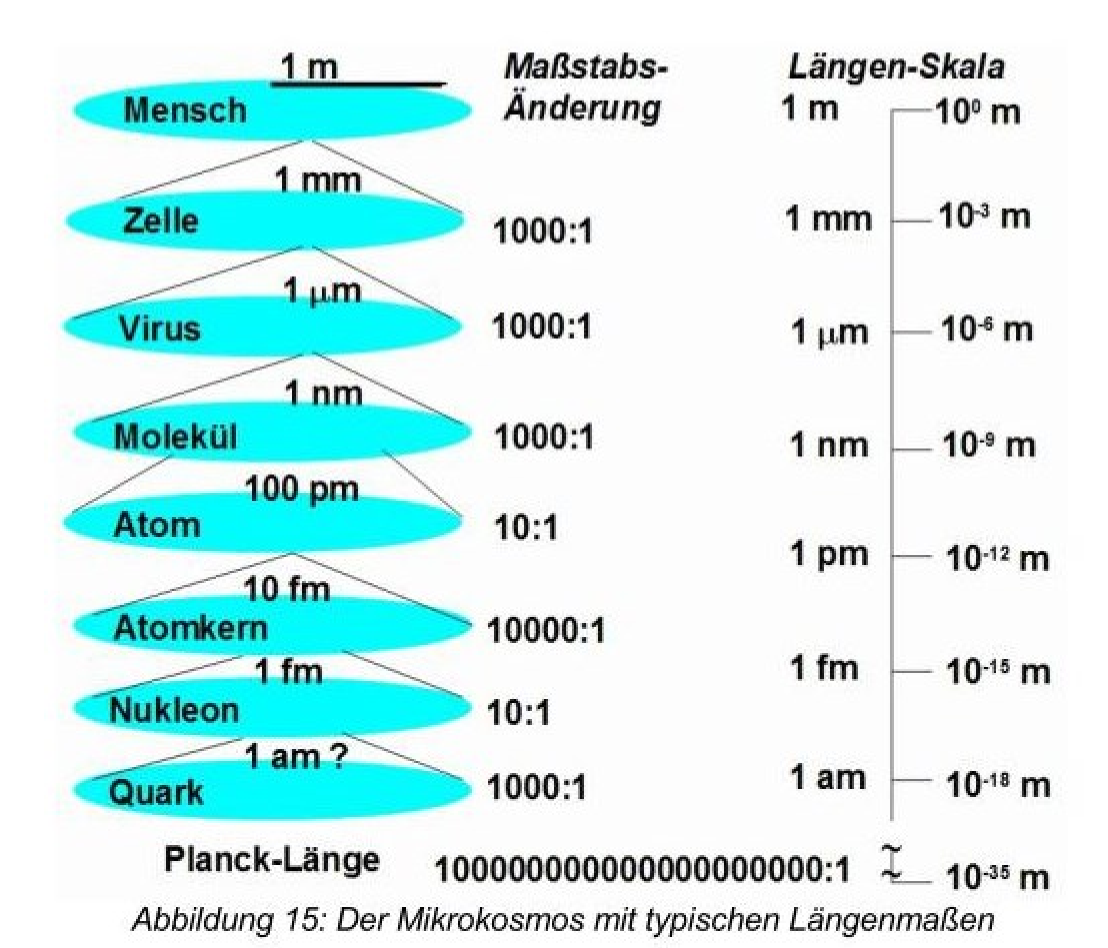


Abbildung 15: Der Mikrokosmos mit typischen Längenmaßen

Der Alchemist: Ja, sie sind etwa nur ein Tausendstel so groß. Typische Durchmesser der Viren sind kleiner als 1 Mikrometer oder, anders gesagt, kleiner als ein Millionstel Meter. In mancher Hinsicht sind diese Viren nichts anderes als Riesenmoleküle und typische Moleküle sind noch einmal tausendmal kleiner. Wenn ich so weiter mache, verliert ihr bald den Überblick! Das nächste Bild 15 kann euch dabei wohl helfen! Wenn man die Länge ganz kleiner Dinge genau benennen will, braucht man für Längen unter einem Millimeter noch andere Namen und eine andere Schreibweise für noch kleinere Längen. Für die Nullen vom Tausendstel, Millionstel und noch kleineren Brüchen nimmt man dann einfach negative Hochzahlen an der Zehn wie hier im Bild 15 am rechten Rand.

Diese Hochzahlen entsprechen dem Potenzieren der Alchemisten. Man nennt sie daher oft auch Zehnerpotenzen! Bei Bruchteilen sind es negative Zehnerpotenzen. Als Bruchteile eines Meters verwendet man nicht nur Millimeter (1 mm = 10^{-3} m), Mikrometer (1 µm = 10^{-6} m), und Nanometer (1 nm = 10^{-9} m), sondern auch noch so komische Größen wie Pikometer (1 pm = 10^{-12} m), Femtometer (1 fm = 10^{-15} m) und Attometer (1 am = 10^{-18} m). Mit diesen Längenmaßen könnt ihr zum Beispiel sagen, dass einfache Moleküle einige Nanometer groß sind und die Atome typischerweise einige 100 Pikometer.
Die Durchmesser der Atomkerne kennt man auch noch recht gut. Die liegen im Bereich von einigen 10 fm = 10^{-14} m. Vom Elektron wird oft behauptet, dass es kleiner als ein Zehntel Attometer (< 0,1 am = 10^{-19} m) ist. Da muss man aber vorsichtig sein. Es gibt da zwar ein berühmtes Bohrsches Atommodell aus den Anfängen der Atomphysik, in dem ganz winzige Elektronen den Atomkern umkreisen, ähnlich wie die Planeten die Sonne mit viel leerem Raum dazwischen und dieses Bild vom Atombau sieht man heute noch sehr oft, obwohl es in wesentlichen Punkten wirklich falsch ist. Im Unterschied zum Makrokosmos, wo man von punktförmigen Teilchen redet, muss man im Mikrokosmos die Elektronen eher als so etwas wie eine Nebelwolke betrachten. Die Physiker sprechen dann von Unschärfe und vom Welle-Teilchen-Dualismus. Für unser Bild hier ist nur wichtig, dass diese winzigen Elektronen bei aller Unschärfe die Größe der Atome bestimmen. Kleinere Durchmesser von etwa 1 fm = 10^{-15} m findet man aber bei den Bausteinen der Kerne, beim Proton und dem Neutron. Selbst diese Teilchen zeigen noch viel innere Struktur, die man noch kleineren Teilchen, den Quarks zuschreibt, die dann vielleicht gerade nochmal Durchmesser von 1 am = 10^{-18} m besitzen. Schließlich wird noch behauptet, dass man bei der Planck-Länge von 10^{-35} m in einem Bereich angekommen ist, wo kleinere Längen

keinen Sinn mehr ergeben. Damit sind wir jetzt aber auch am unteren Ende von Bild 15 angelangt.
Helen: Kann sich das irgendjemand vorstellen? Ist das nicht alles nur Fantasie?
Der Alchemist: Da steckt schon gut Physik dahinter! Zunächst wurde die Existenz von Quarks 1964 nur aus theoretischen Überlegungen von dem amerikanischen Physiker Murray Gell-Mann postuliert, um den damals schon bekannten großen "Teilchenzoo" der vielen Elementarteilchen besser zu verstehen. Schon 1969, nur fünf Jahre später, erhielt er für seine Überlegungen den Nobelpreis, da viele Rätsel mit diesem Modell gelöst wurden. In diesem Bild, bei Wikipedia unter Quark (Physik), stellt man sich vor, dass Proton und Neutron jeweils aus drei Quarks bestehen, und dass Gluonen als Klebstoff diese Quarks verbinden. Schließlich ist in diesem Bild noch zu berücksichtigen, dass in diesem Mikrokosmos die Kräfte auch als Teilchen beschrieben werden, so dass im Zoo der Elementarteilchen neben den "schweren" Teilchen, den Teilchen mit Masse, die man als Fermionen bezeichnet, auch noch ganz leichte, "masselose" Teilchen für die Kräfte auftauchen. Die Kräfte sind in dieser Quantenphysik nicht mehr in beliebig kleine Portionen aufteilbar, sonder diskret schließlich durch Teilchen zu beschreiben. Diese "Kraftteilchen" für die verschiedenen Kräfte nennt man zusammenfassend auch Bosonen. Der Teilchenzoo hat so nicht nur verschiedene Teilchentypen sondern auch ganze Familien mit besonderen Eigenschaften. Grob habe ich das für euch im nächsten Bild 16 zusammen gestellt.
Helen: Mir brummt der Kopf von allen diesen Teilchen!
Der Alchemist: Nur keine Angst! Von diesem ganzen Teilchenzoo braucht ihr euch hier nur ein paar Beobachtungen zu merken. Ihr habt es vielleicht nicht bemerkt, aber die Bindung der negativ geladenen Elektronen (e^-) an die positiv geladenen Kerne wird allein

von elektromagnetischen Kräften bewirkt, die ihr vom elektrischen Strom, von Elektromotoren und von den Magnethaltern in der Küche kennt. Ganz anders sieht es in den Atomkernen aus. Warum fliegen die positiv geladenen Protonen (p^+) der Kerne nicht einfach auseinander, und was hält die neutralen Neutronen (n) überhaupt in den Kernen? Da muss es doch besondere ganz andere Kernkräfte zwischen diesen Nukleonen, diesen Kernteilchen geben, die im Bereich der Kerne stärker sind als die elektrische Abstoßung der Protonen untereinander. Diese "schwachen" Kernkräfte beobachtet man nur im Mikrokosmos, und erst die Radioaktivität zeigte, dass diese neuen Kräfte für das Verständnis der Kerne so wichtig sind.

Helen: Ich sehe schon, dass du in diesem Bild des Teilchenzoos, die beiden Familien der Fermionen und der Bosonen getrennt hast und bei den Bosonen neben den Photonen als Lichtquanten auch noch W- und Z-Bosonen als Quanten der schwachen Kernkraft und die Gluonen als Quanten der starken Kernkraft eingetragen sind. Aber links bei den Fermionen geht es ja noch wilder zu!

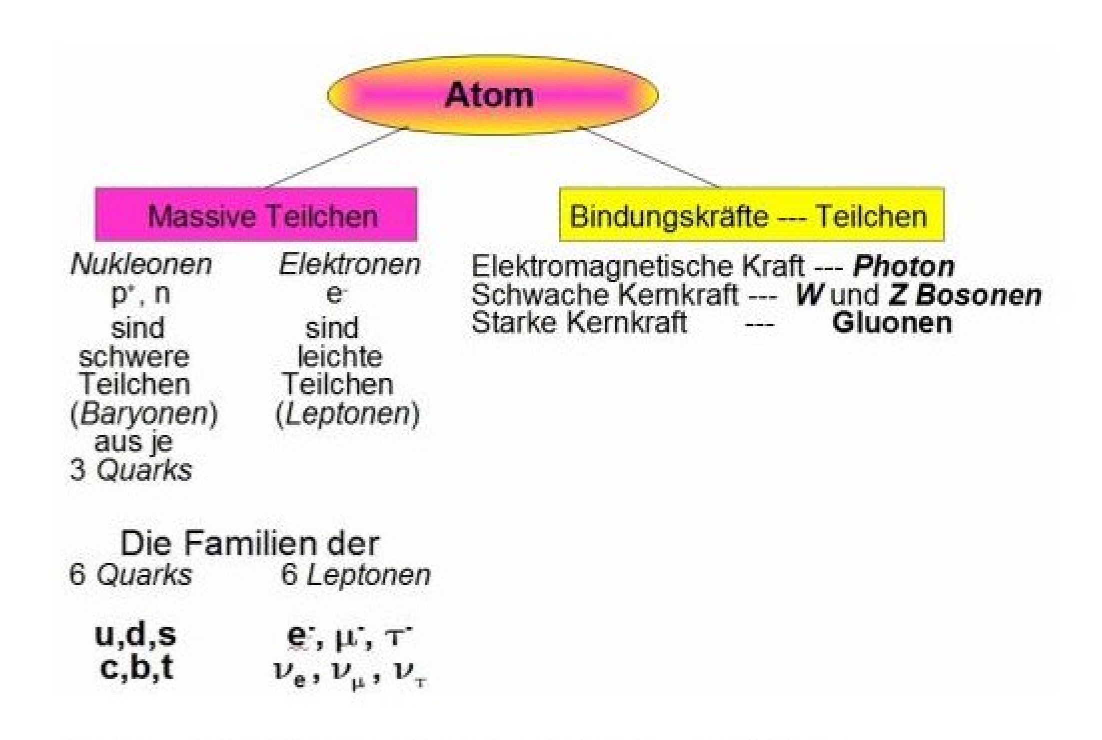


Abbildung 16: Vereinfachter Zoo der Elementarteilchen

Nach Daten von: www.e18.physik.tu-muenchen.de/skript/Elementarteilchen_fundament.htm
www.desy.de/Kworkquark/all/gereric/1all.ht.

Marie: Und zwei mal drei Quarks! Klingt das nicht ähnlich wie bei Platon, der meinte, die kleinen Körper des Demokrit, die Atome, wären aus lauter Dreiecken aufgebaut? Aber damals war die Drei doch auch so etwas wie eine göttliche Zahl? Die heiligen drei Könige, die Dreieinigkeit, Vater, Sohn und heiliger Geist, und wird nicht Gott in vielen kirchlichen Gemälden auch durch ein Dreieck mit Auge dargestellt?
Der Alchemist: Ja, wenn ein moderner Alchemist in der Sprache der Kirche reden müsste, würde er vielleicht fragen, ob die drei Quarks im Mikrokosmos nicht ebenso ein göttliches Wirken in der Natur widerspiegeln, wie die Dreifaltigkeit im Himmel dann im Makrokosmos.
Doch zurück zu den Quarks und den Gluonen! Sechs Quarks sind in diesem Teilchenzoo mit sechs Buchstaben (u, d, s, c, b, t) eingetragen und daneben noch mal sechs Symbole für

die sechs Leptonen, von denen ihr wohl nur das Elektron (e^-) kennt. Diese Leptonen sind für uns hier nicht so wichtig. Viele dieser Teilchen fand man zunächst nur in der Höhenstrahlung, die aus dem Weltall zu uns kommt. Für genauere Untersuchungen dieser Exoten haben die Physiker heute aber auch riesige Beschleuniger-Maschinen in großen Forschungszentren aufgebaut, wie in der Schweiz bei Genf im CERN, um zu erforschen, was die Natur im Innersten zusammenhält, und ob man auf dem Weg zur kleinsten physikalisch sinnvollen Länge, der Planck-Länge mit ihren 10^{-35} m, noch elementarere Teilchen finden könnte[BQ2008]. Habt ihr vielleicht beim Blättern in der Zeitung mal etwas von der Suche nach dem Higgs-Teilchen gehört?

Helen: Brauchen wir dieses Teilchen auch noch für die Quintessenz?

Der Alchemist: Du hast schon recht. Eigentlich wollte ich euch hier nur zeigen, dass man für das Verständnis aller Zustände im Weltall schon mal was von Quarks und Gluonen gehört haben sollte. Wenn wir jetzt den Blick in diese Richtung, in den Makrokosmos, werfen, werdet ihr sehen, dass wir auch hier wieder auf diesen Teilchenzoo treffen.

Könnt ihr euch vorstellen, wie riesig das Weltalls ist, und was mit unserer normalen Materie, unseren Gasen, Metallen und Gesteinen, im Weltall alles so geschieht?

Auch hier müssen wir die Abmessungen, die Ausdehnungen und Abstände mit Zehnerpotenzen beschreiben. Auf der Erde messen wir Längen mit Fuß, Elle, Schrittlänge oder heute natürlich mit einem Meterstab. Im Weltall kann man den Abstand der Erde von der Sonne als eine besondere natürliche Einheit ansehen. Diese astronomischer Einheit (AE) mit ihren grob 150 Milliarden Metern ist aber winzig im Verhältnis zu der Strecke, die Licht in einem Jahr zurück legt. Diese Strecke, eine Lichtjahr (Lj), beträgt grob 10^{16} m!



Abbildung 17: Der Makrokosmos mit typischen Durchmessern

Doch die Astronomen sagen auch noch, dass sie Galaxien im Weltall beobachten, die kurz nach der Entstehung des Weltalls vor etwa 13 Milliarden Jahren entstanden sind. Das Licht von diesen Sternen muss also einen Weg von über $10^{\mathbf{26}}$ m hinter sich haben!

Marie: Soll sich dabei unser Weltall nicht auch noch ausdehnen?

Der Alchemist: Ja, vor etwa 13 Milliarden Jahren soll das ganze Weltall viel kleiner als ein einzelnes Atom gewesen sein! Das kann sich kein normaler Mensch mehr vorstellen, aber für die Entstehung der heutigen Welt aus einem solchen Anfang gibt es doch viele Hinweise, die in der

Kosmologie als Theorie über den Urknall zusammengefasst sind. Dieser Weg vom Urknall bis in unsere heutige Welt berührt auf vielfältige Weise die Welt der hohen Drücke, in die uns unsere Reise führen soll. Vorher möchte ich euch mit einem Blick auf die Zustände im Inneren unserer Erde ein Gefühl für hohe Drücke und hohe Temperaturen in der Natur vermitteln.

Unsere Erde

Der Alchemist: Im folgenden Bild 18 seht ihr grob dargestellt einen Keil als Ausschnitt aus der Erdkugel. Oben die braune Erdkruste mit den dunkelbraunen Landmassen und dem blauen Meer ist etwa 40 km dick und unterscheidet sich in vielen Eigenschaften deutlich von dem darunterliegenden Erdmantel. Die tiefste Tiefseerinne ist etwa 11 km tief, und da eine 10 m hohe Wassersäule gerade einen Druck von 1 bar am Boden erzeugt, steigt der Druck dort an der tiefsten Stelle schon über 1000 bar = 1 kbar.

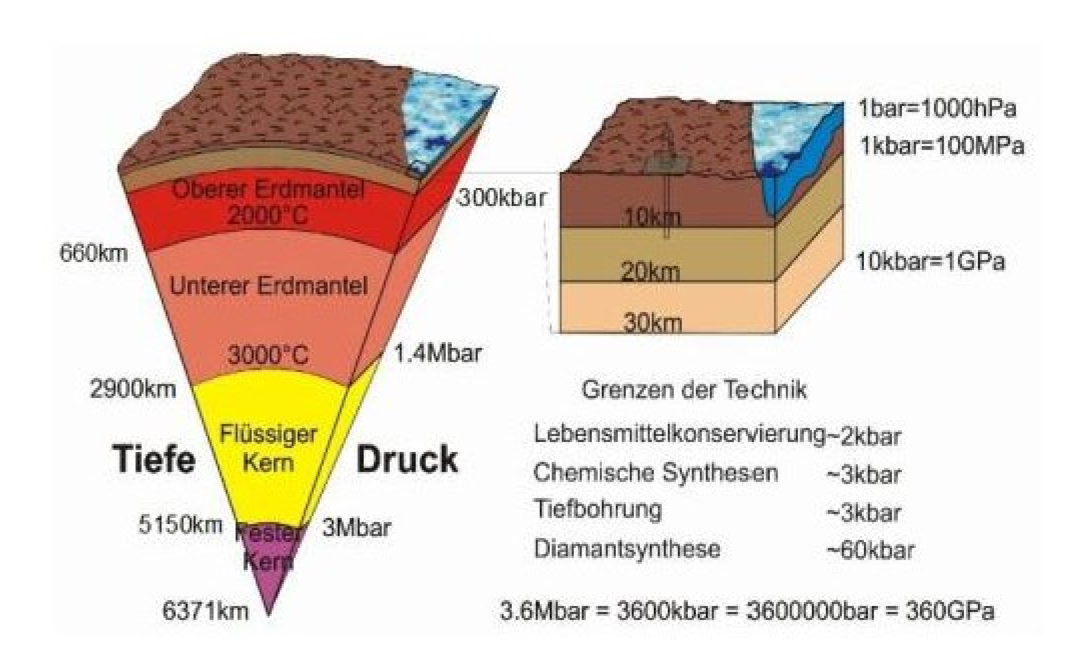


Abbildung 18: Zustände auf unserer Erde

Marie: Du sprichst hier von bar, aber im Wetterbericht für Segelflieger habe ich mal gehört, dass da der Luftdruck nicht in *Millibar* sonder in *Hektopascal* angegeben wird. Warum denn das?

Der Alchemist: Um den früheren Wirrwarr der verschiedenen Maßeinheiten zu beenden, nicht nur beim Druck, haben sich die Wissenschaftler auf ein

Internationales Einheitensystem geeinigt, bei dem die Maßeinheit für den Druck das *Pascal* ist, mit der Abkürzung Pa. Statt mbar für Millibar, kbar für 1000 bar und Mbar für 1000 kbar verwendet man dort entsprechende Größen in Pa. In der Technik und besonders in der Medizin findet man heute vielfach auch noch ältere Einheiten, wie zum Beispiel das Torr für Millimeter-Quecksilber-Säule beim Blutdruckmessen. Nach internationaler Konvention kann man das Bar auch heute noch verwenden, da 1 bar = 1000 mbar gerade unserem normalen Luftdruck entspricht. Den Reifendruck bei euren Fahrrädern, genauer den Überdruck, messt ihr ja auch noch in bar. Wenn aber wie beim Wetter 100 kPa = 1000 hPa = 100 000 Pa grob unserem Luftdruck entsprechen, dann ist die Einheit Pascal für unsere normale Umgebung offensichtlich sehr klein. Erst mit h für hekto, 100, k für kilo, 1000, M für Mega, 1000 000 = 10^{6}**,** und G für Giga, 10^{9}, wird diese Einheit Pascal handlich. Bei unserer Reise durch die Welt der hohen Drücke werden die Landkarten am Rand meistens mit Druck Gigapascal, GPa, beschriftet. Diese Einheit ist für diese Reise genauso gut wie die üblichen km bei euren Wanderungen oder Radtouren.
Helen: Jetzt versteh ich auch, warum du im Bild oben neben den bar, kbar und Mbar auch immer noch Zahlen mit hPa, MPa und GPa hingeschrieben hast.
Der Alchemist: Ja, und du siehst in diesem Bild der Erde, dass der Druck im Zentrum auf etwa 3,6 Mbar = 360 GPa ansteigt. Das ist auch der Bereich, den wir auf unserer Reise genauer erkunden wollen.
Beim Übergang von der Erdkruste zum Erdmantel in 30 bis 40 km Tiefe beträgt der Druck etwa 10 kbar = 1 GPa. Bei diesem Druck ändern sich die Eigenschaften vieler Stoffe schon ganz erheblich, das ist besonders für die Geowissenschaftler wichtig! Ähnlich wie die Ärzte mit ihrer Tomografie die menschlichen Körper durchleuchten, können die Geologen mit ihren Erdbebenstationen auch

Informationen über das Erdinnere gewinnen. Unter der Kruste folgt in diesem Bild erst mal der dicke Gesteinsmantel, dann ein flüssiger, äußerer und ein fester, innerer Kern. Aus vielen verschiedenen Beobachtungen schließt man darauf, dass der Kern überwiegend aus einer Eisen-Nickel-Legierung mit kleinen Beimischungen von Silizium, Sauerstoff und Schwefel besteht und innen wärmer ist als außen.

Helen: Kennt man denn die Temperatur im Inneren der Erde überhaupt?

Der Alchemist: Zunächst mal gab es da verschiedene Modelle, die andeuten, dass die Temperatur im Zentrum etwa 6000°C betragen sollte. Heute gibt es aber auch trickreiche Messungen, die uns bessere Abschätzungen ermöglichen.

Marie: Wie soll das denn gehen?

Der Alchemist: Nun, die Grenze zwischen dem äußeren, flüssigen und dem inneren, festen Kern der Erde muss ja genau an der Stelle liegen, wo der Druck die Schmelzkurve dieser Eisen-Nickel-Legierung kreuzt. In dem schematischen Phasendiagramm der Abbildung 14 war die Schmelzkurve schon so eingezeichnet, dass die Schmelztemperatur mit steigendem Druck zunimmt. Das entspricht auch dem normalem Verhalten der meisten Stoffe und auch dem, was man für den Erdkern erwartet. Aus den Modellen über die Zusammensetzung der Erde weiß man recht genau, dass der Druck in dieser Tiefe etwa 330 GPa beträgt. Die Schmelzkurve von reinem Eisen wurde im Labor bei Drücken bis 220 GPa gemessen, und daraus wurde abgeschätzt[RB2007], [AD2013], dass bei 330 GPa in der Erde die Schmelztemperatur etwa 5960°C beträgt.

Helen: Das klingt ja toll!

Der Alchemist: Ja, aber für eine genaue Modellierung aller Vorgänge im Erdinneren möchte man auch noch gerne wissen, wie zuverlässig oder wie genau diese Temperatur

mit diesen Messungen bestimmt ist. Bei der Abschätzung der Schmelztemperatur aus den Labordaten für reines Eisen rechnet man mit einer Unsicherheit von etwa 500°C. Der Anteil von Nickel sollte die Schmelztemperatur nicht groß ändern, aber Sauerstoff, Schwefel und vielleicht auch noch Magnesium in der Eisen-Nickel-Legierung des Erdkerns könnten die Schmelztemperatur doch noch um einige hundert Grad absenken. Ihr seht, wenn Wissenschaftler etwas messen, dann machen sie sich auch immer noch Gedanken über die Genauigkeit oder Unsicherheit ihrer Messergebnisse.

Eine Zustandskarte für den gesamten Kosmos?

Helen: Kommen wir jetzt endlich zur Quintessenz? Hast du das vergessen?
Der Alchemist: Nein, vergessen habe ich das nicht. Aber die weiten Bereiche an Drücken und Temperaturen auf unserer Erde sollen euch helfen, die große Zustandskarte der ganzen Welt zu verstehen, und ihr werdet euch wundern, wie klein darin auf einmal der Bereich der Zustände auf unserer Erde ist!

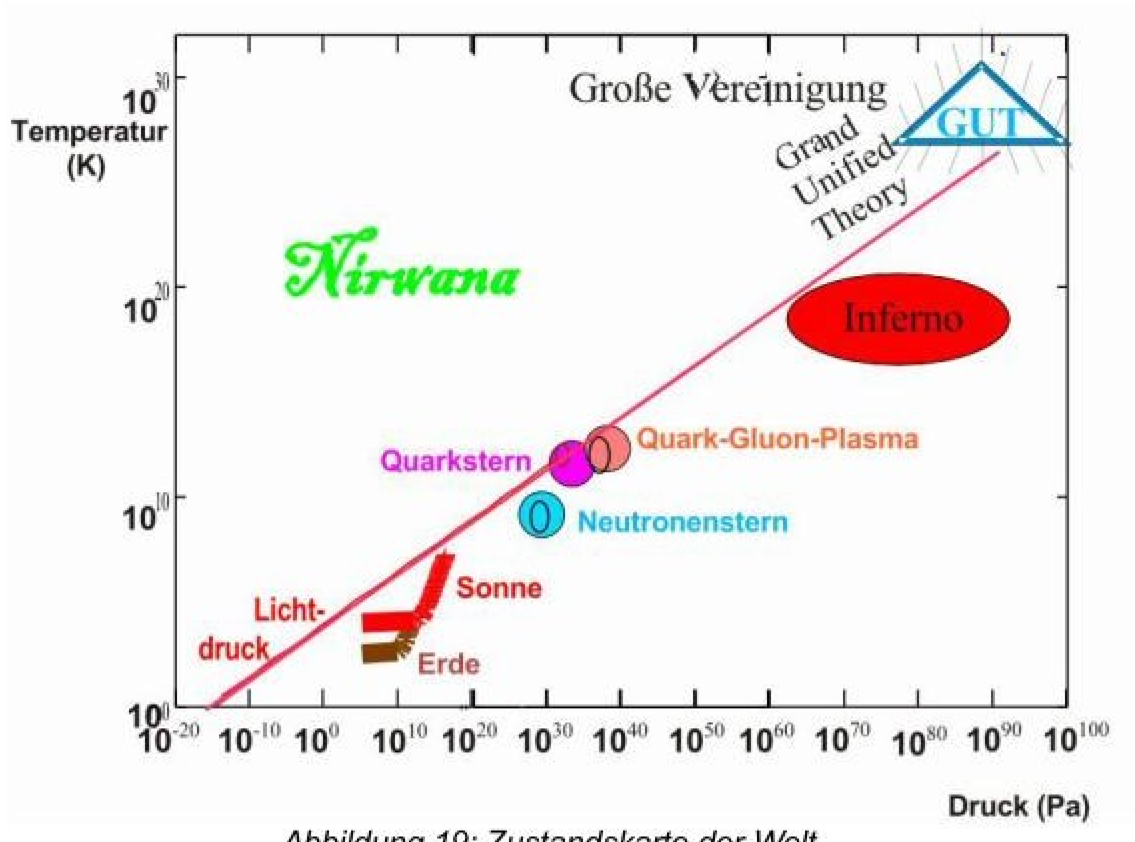


Abbildung 19: Zustandskarte der Welt

Ähnlich wie in dem schematischen Phasendiagramm der Abbildung 14 zeigt euch die große Zustandskarte der Welt hier im Bild 19 jetzt ein Feld, bei dem am unteren Rand Drücke nach rechts und am linken Rand Temperaturen nach oben aufgetragen sind. Wie bei der Welt im Kleinen und

Großen, dem Mikrokosmos und dem Makrokosmos, werden auch hier Maßstäbe mit Zehnerpotenzen verwendet, um die schier unfassbaren Weiten des Weltalls zu erfassen.
Anders als in dem schematischen Phasendiagramm zeigt diese Landkarte kaum noch scharfe Grenzen. Vielmehr sind hier mit verschiedenen Farben und Symbolen einige Bereiche grob umrissen, die bestimmten Zuständen im All entsprechen. Die wie Hockeystöcke geformten Kurven im Bereich von 10^{10} Pa = 10 GPa markieren zunächst einmal die Zustände (in Druck und Temperatur), wie sie in unserer Erde und in der Sonne auftreten. Neben den Zustandsbereichen von Erde und Sonne sind aber noch verschiedene andere Regionen mit merkwürdigen Namen eingezeichnet.
Zunächst einmal gibt der braune Bereich mit der Beschriftung "Erde" grob an, welche Drücke und Temperaturen im Inneren der Erde auftreten. Auf der Erdoberfläche haben wir ja den Luftdruck von einer Atmosphäre oder tausend Hektopascal. Im Inneren der Erde steigt der Druck in 30 km Tiefe auf etwa ein Gigapascal (1 GPa) an und steigt dann weiter bis auf 366 GPa im Erdmittelpunkt. Im Bild 19 entspricht das dem oberen Ende des braunen Bereichs für die Erde bei knapp 10^{12} Pa.
Die Temperatur ist in diesem Bild als absolute Temperatur in der Einheit Kelvin (K) angegeben. Dabei entspricht 0 K genau - 273.24 °C, also einer sehr tiefen Temperatur. Oder andersherum 273.24 K entspricht 0°C und 373.24 K genau 100°C. Diese absolute Temperatur ist so gewählt, dass der absolute Nullpunkt bei 0 K der tiefsten denkbaren Temperatur entspricht. In der Physik bringt die Verwendung dieser absoluten Temperatur viele Vorteile. Bei vielen Gasen steigt die gespeicherte Wärmemenge über weite Temperaturbereiche genau proportional zu dieser Temperatur, also nicht nur linear sondern sogar vom gleichen Nullpunkt aus. Für Physiker ist ein Gas ein ideales

Gas, wenn auch der Druck proportional zur absoluten Temperatur ansteigt. Dabei muss das Gas so in einen festen Kasten eingesperrt sein, dass sich sein Volumen nicht ändern kann. Fast so steil steigt die Temperatur in der Sonne mit dem Druck an. Die höchste Temperatur reicht dabei fast bis an die Lichtdruck-Kurve, die dem Fall entspricht, dass der dort herrschende Druck allein von Licht erzeugt wird.
Marie: Halt mal, der Druck von Licht?
Der Alchemist: Ja, Licht alleine erzeugt auch schon einen Strahlungsdruck. Jeder Körper mit einer endlichen Temperatur strahlt Licht aus! Bei kalten Körpern merkt ihr nur, dass diese Wärmestrahlung fehlt. Das empfindet ihr so, als würden diese Körper Kälte ausstrahlen. Bei einer heißen Kochplatte spürt ihr die Wärmestrahlung auch schon, bevor die Platte glüht. Über die Lichtdruckkurve im Bild 19 könnt ihr erkennen, dass diese Wärmestrahlung bei einer Kochplatte gerade mal einen Druck von etwa 10^{-4} Pa erzeugt. Das spürt ihr nicht! Ganz anders ist das aber bei den extremen Temperaturen im Inneren der Sonne. Da wird auch dieser Lichtdruck wichtig. Bild 19 zeigt, dass die Drücke und Temperaturen im Inneren der Sonne um viele Zehnerpotenzen größer sind als in der Erde. Das heiße Plasma aus ionisiertem Wasserstoff an der Oberfläche der Sonne leuchtet für uns mit einer Temperatur von etwa 5800 K. Weiter nach innen steigt die Temperatur erst mal in der Photosphäre der Sonne so stark an, dass dieses Plasma stark ionisiert wird und ähnlich wie ein Metall kein Licht mehr durch lässt. Dadurch hat auch die Sonne für uns einen ziemlich scharfen Rand. Im Inneren der Sonne steigt durch die Verschmelzung der Atomkerne von Wasserstoff, besser gesagt durch Kernfusion von Wasserstoff zu Helium, die Temperatur auf über 16 Millionen K. Die Schwerkraft, die uns auf der Erde hält und auch den hohen Druck im Inneren der Erde erzeugt, ist auf der Sonne natürlich viel stärker, und dadurch steigt der Druck im Sonneninneren auch bis auf

Werte im Bereich von $2x10^{16}$ Pa. Der Wasserstoff wird dabei so stark zusammengepresst, dass er zehnmal dichter als Eisen in unserem Erdkern wird. Bei diesen hohen Dichten und hohen Temperaturen bewegen sich die Wasserstoffkerne, die nackten Protonen, mit solchen Geschwindigkeiten, dass sie beim Zusammenstoß manchmal die elektrische Abstoßung eines anderen Kerns überwinden und mit diesem Kern verschmelzen. Diese Kernfusion möchte man gerne auch als saubere Energiequelle auf der Erde nutzen. Das versucht man schon seit über 50 Jahren. Dabei hat man zwar schon bemerkenswerte Erfolge erzielt, die Schwierigkeiten einer technischen Beherrschung dieser Fusion sind aber so riesig, dass selbst eine weltweite Zusammenarbeit der Forscher auf diesem Gebiet in dem neuen Großforschungslabor ITER im Süden Frankreichs wohl frühestens in weiteren 50 Jahren eine technische Anwendung ermöglichen dürfte.

Helen: Das wird wohl heute wieder so ein langer Vortrag von dir!

Der Alchemist: Geduld, Geduld! Doch ein paar Stellen auf der Zustandskarte der Welt möchte ich euch erläutern, bevor wir über die Quintessenz sprechen können!

Die Sonne ist ja noch kein besonders großer Stern und in den größeren Sternen laufen auch noch ganz andere Fusionsreaktionen ab, zum Beispiel in einer Supernova. In diesen Sternexplosionen entstehen ganz neue Sterngebilde, in vielen Fällen ein Neutronenstern, bei dem die vielfache Masse unserer Sonne in einer Kugel von nur noch etwa 10 km Durchmesser zusammengequetscht ist[Po2011]. Die Dichte im Inneren eines solchen Neutronensterns ist praktisch genau so groß wie bei den Kernen unserer schweren Elemente! Die ganze Elektronenhülle der Atome ist dabei so zusammengequetscht, dass die Elektronen der Hülle mit den Protonen im Kern zu lauter Neutronen verschmelzen. Es ist wohl recht schwierig, Druck und Temperatur im Inneren

eines solchen Neutronensternes genau abzuschätzen. Auf jeden Fall ist dieser Druck aber noch mal deutlich höher als im Sonneninneren. Da so ein Neutronenstern meist schnell rotiert und starke magnetische Felder dafür sorgen, dass sein Licht als schnell flackernde Röntgenstrahlung beobachtet wird, bezeichnet man einen solchen Stern oft auch als Pulsar, und die Röntgenstrahlung zeigt dabei an, dass schon die Oberfläche eines solchen Pulsars weit über eine Million K heiß sein muss.
Hier sind wir aber noch lange nicht bei den extremsten Drücken im Weltall angelangt! Einige Kosmologen meinen, dass wohl im Inneren von einigen Neutronensternen der Druck so hoch sein könnte, dass dort die Neutronen so zusammengequetscht werden, dass auch sie verschmelzen und nur noch ein Quark-Gluon-Plasma übrig bleibt. Ein solcher Quarkstern ist oft wohl nur eine Zwischenstufe in der Entwicklung eines großen Sternes, der schließlich in ein schwarzes Loch übergeht, mit ganz exotischen Eigenschaften.
Die Welt der hohen Drücke reicht aber noch viel weiter!
Wenn wir nicht nur an das Innere der Sterne denken sondern an die ganze Geschichte des Weltalls, dann führt uns die Theorie des Urknalls noch in Regionen jenseits von solchen Quark-Gluon-Plasmen in eine Welt, die heute mit großen Teilchenbeschleunigern sehr intensiv untersucht wird. Bei diesen Experimenten prallen schwere Ionenkerne mit höchsten Geschwindigkeiten aufeinander und erzeugen so einen Feuerball aus Quarks auch im Labor[BW2008], zum Beispiel bei Darmstadt im GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung. Es ist schon schwer sich vorzustellen, dass man bei diesen Experimenten auch noch ein Phasendiagramm für Quark-Materie bestimmen kann! Eine einfache Landkarte für diesen Bereich habe ich für euch aus einem Bild erstellt, das Jochen Wambach von der

GSI mir 2011 einmal schickte. Stark vereinfacht habe ich sein Bild hier in der Abbildung 20 für euch umgezeichnet.

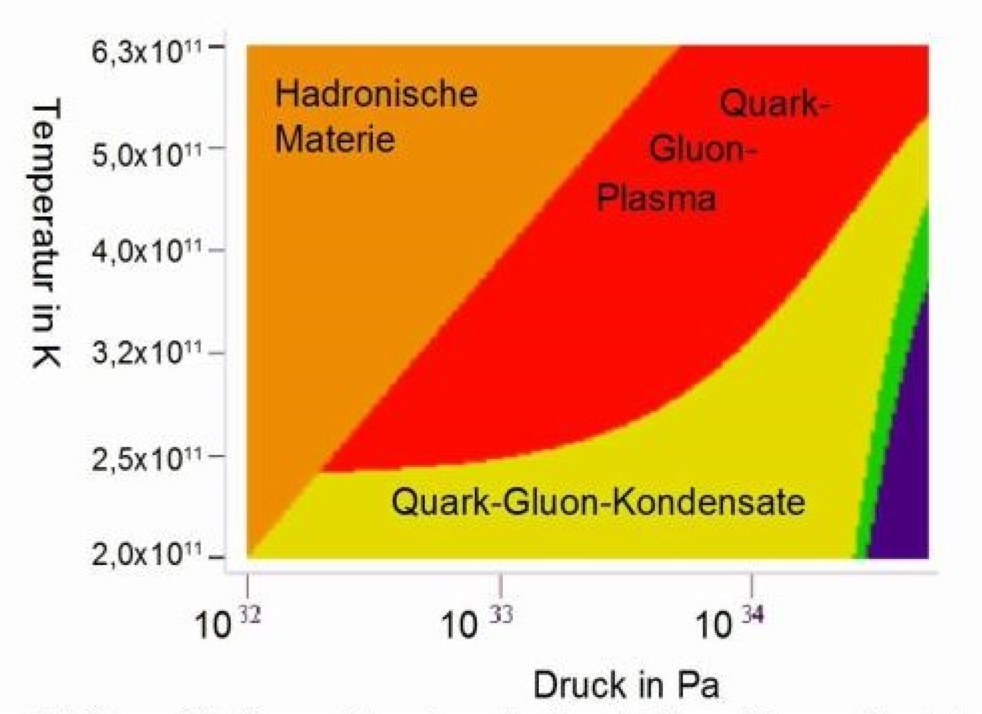


Abbildung 20: Phasenübergänge im Quark-Gluon-Plasma-Bereich (nach privater Mitteilung von J. Wambach GSI))

In der englischen Wikipedia findet Ihr unter Quark matter ein ähnliches Bild wie hier, das auch die Bezeichnung "hadronische Materie" für einen Bereich mit ganz extrem zusammengequetschter Materie enthält. In diesem Bereich ist die Materie ein ganz besonderes Plasma. Neben der extremen Wärmestrahlung, hier vor allem mit harter Röntgen- und Gamma-Strahlung, besteht diese hadronische Materie vor allem aus einem wilden Gemisch von Protonen und Neutronen, in dem auch noch viele andere instabile "Elementarteilchen" herum geistern. In diesem Zusammenhang hatte sich schon 1960 der Physiker Rolf Hagedorn die Frage gestellt, ob es nicht so etwas wie eine höchste Temperatur geben könnte. Die Temperatur der Materie hängt ja stark mit der Bewegungsenergie ihrer Teilchen zusammen. Das können Atome, Moleküle, Ionen

und Elektronen sein, je nachdem ob wir ein Gas, eine Flüssigkeit, ein Plasma oder ein Metall betrachten. Was passiert aber, wenn diese Teilchen mit steigender Temperatur so viel Bewegungsenergie bekommen, dass sie in ihren Stößen neue "Elementarteilchen" erzeugen? Hagedorn dachte, dass bei einer Temperatur von etwa $1{,}8x10^{11}$ K die Temperatur nicht weiter steigen kann, weil einfach nur noch neue Teilchen erzeugt werden. Im englischen Wikipedia findet ihr mehr über diese Hagedorn temperature, die heute als obere Grenze für die normale Materie angesehen wird und damit einen Phasenübergang in die besondere hadronische Materie markiert.
Der untere Rand der Abbildung 20 liegt hier gerade knapp oberhalb dieser Hagedorn-Temperatur. Bei höheren Drücken seht Ihr in dieser Abbildung zunächst einen Bereich für ein Quark-Gluon-Plasma und bei tieferen Temperaturen und höheren Drücken unterschiedlich eingefärbte Bereiche für verschiedener Quark-Gluon-Kondensate.
Helen: Halt! Halt! Noch mal langsam! Was soll ich mit diesem Bild hier anfangen?
Der Alchemist: Ja, du hast recht! Mich hat das Bild so fasziniert, weil es euch zeigen kann, dass man selbst in diesem ganz extremen Bereich von Druck und Temperatur noch so detaillierte Phasendiagramme erstellen kann. In meiner einfachen Zustandskarte der Welt ist dieser Bereich nur durch den hellbraunen Bereich "Quark-Gluon-Plasma" markiert. Ich bin selber gespannt darauf, was man hier in nächster Zeit noch alles an besonderen Zuständen der Materie finden wird. Ihr seht ja auch schon in der Zustandskarte, dass weite Bereiche bei hohen Drücken und niedrigeren Temperaturen als weiße terra inkognita eingezeichnet sind.
Geht man mit der Temperatur weit über die Hagedorn-Temperatur hinaus, dann wird die Beschreibung der Materie in einem solchen "Feuerball" wohl "infernalisch" schwer.

Deshalb wurde dieser Zustandsbereich der Materie auch einfach als "Inferno" bezeichnet[MB2011]. Noch näher am Urknall oder bei noch höherer Kompression erreicht man schließlich Zustände, die man durch die große Vereinigung der drei elementarsten Grundkräften in diesem Bereich wieder einfacher beschreiben kann. Hier sollte es keine Unterschiede mehr geben zwischen den drei vorhin erwähnten Grundkräften, die zwischen den Elementarteilchen wirken: der elektromagnetischen Kraft, der schwachen und der starken Kernkraft. Dieser Bereich wird oft als GUT-Ära bezeichnet. Das ist der oberste Bereich in der Abbildung 19. Die "Große Universale Theorie", abgekürzt GUT nach dem englischen Begriff "Grand Unified Theory", vereinigt hier diese drei Kräfte. Schon lange versucht man nun auch noch die wesentlich schwächere Gravitation in einer allgemeinen Weltformel mit diesen Grundkräften zusammenzufassen. Nach einer solchen "Theorie von Allem", oder englisch "Theory Of Everything" mit der Abkürzung TOE, wird heute noch gesucht!
Wenn man in diesem Bild aus der GUT-Ära zurück in Richtung Inferno wandert, durchläuft man eine Region, die oft auch als Bereich der Symmetriebrechung bezeichnet wird. In der GUT-Ära kann man die verschiedenen Teilchen noch gar nicht unterscheiden. Erst die Symmetriebrechung erzeugt aus dem ersten chaotischen Schöpfungsbrei, aus einer Art materia prima, die bunte Vielfalt der Teilchen, aus der wir selbst geschaffen sind.
Manchmal bin ich dabei fasziniert von der Vorstellung, wie man die alte Schöpfungsgeschichte mit diesem modernen Weltbild vergleichen kann!
Am Anfang gab es nur Chaos und in diesem Chaos war Alles gleich. Die Engel waren weder männlich noch weiblich. Alles war unisex. Erst mit der Erschaffung von Adam und Eva gab es plötzlich auch den Unterschied zwischen Mann und Frau. Eine Symmetrie war damit gebrochen, eine neue Polarität

kam in die Welt. Erst diese Polarität, diese Symmetriebrechung, ermöglichte die ganze Entwicklung, die schließlich auch hier zu der bunten Zustandskarte der Welt führte.
Marie: Das ist jetzt wirklich Alchemie! Und warum hast du den Begriff Nirwana in diese Zustandskarte der Welt noch eingetragen?
Der Alchemist: Ja, ich wollte in dieser Landkarte auch noch berücksichtigen, dass schon das Licht alleine einen Strahlungsdruck erzeugt, der stark von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängt. Für jede Temperatur gibt es damit einen minimalen Druck, der überall vorhanden ist, wo es auch Wärmestrahlung gibt. Die mit "Lichtdruck" beschriftete rote Linie gibt gerade eine Grenze für die kleinstmöglichen Drücke bei verschiedene Temperaturen. Vom Urknall her leuchtet der ganze Kosmos immer noch ganz schwach mit einer Hintergrundstrahlung, die auch als kosmischer Mikrowellenhintergrund bezeichnet wird. Diese Hintergrundstrahlung bestimmt damit auch die niedrigste Temperatur und den niedrigsten Druck im Weltall. Die niedrigste Temperatur im Weltall liegt heute bei 2,725 K, also nur ganz wenig über dem absoluten Nullpunkt. Im Labor kann man heute in gut isolierten Kältemaschinen noch viel tiefere Temperaturen erreichen. Das bedeutet dann aber auch, dass man zumindest theoretisch im Labor noch Drücke erzeugen kann, die niedriger sind als die niedrigsten Werte irgendwo im Weltall!
In jedem Fall bestimmt die rote Lichtdruck-Linie im obigen Bild die untere Grenze für alle Drücke bei einer vorgegebenen Temperatur. Wenn also die Zustände oberhalb dieser Linie nicht erreichbar sind, dann kann man diesen Bereich wohl auch als ein Nirwana bezeichnen, als eine unerreichbare Region in dieser Welt der hohen Drücke.
Während nun viele Astronomen das Weltall in Raum und Zeit mit ihren Riesenteleskopen und Megaantennen untersuchen, könnt ihr an dieser Zustandskarte auch noch

sehen, dass Druck und Temperatur auch noch ganz andere Dimensionen für die Beschreibung des Weltalls hier eröffnen.
Marie: Und wo bleibt dann hier die Quintessenz?
Der Alchemist: Ja, jetzt bin ich wirklich soweit, dass ich diese Frage mit euch besprechen kann!
Betrachten wir nochmal die vier Elemente, die vier Essentia der alten Griechen, die vier Erscheinungsformen oder moderner die vier Phasen der normalen Materie: fest, flüssig, gasförmig und plasmaförmig, dann müsste doch die Quintessenz, die fünfte Essentia, einfach eine weitere Phase der Materie bei höheren Drücken und höheren Temperaturen sein.
Marie: Willst du damit sagen, dass wir das Quark-Gluon-Plasma als die himmlische Quintessenz betrachten sollten?
Der Alchemist: Nein, eigentlich nicht. Denn die Quark-Materie besteht ja nicht mehr aus genau den Teilchen, die unsere normale Materie aufbauen. Die Quark-Materie entspricht viel eher einem Urstoff, der Materia Prima, dem sechseckigen Stern der Alchemisten, aus dem durch Symmetriebrechung, durch Zerlegung in die verschiedenen Dreiecke für die Protonen und Neutronen, unsere normale Materie entstanden ist. Wenn man hier systematisch bleiben will, käme wohl am ehesten die Neutronen-Materie der Neutronensterne als Quintessenz in Frage.
Andererseits gibt es aber einige Kosmologen[CS2000, LS2001, We2004], die eine mysteriöse dunkle Energie gerne als Quintessenz bezeichnen. Diese Wahl würde einem modernen Alchemisten aber sicher gar nicht gefallen, denn schließlich sollte die Quintessenz doch nur eine andere, höhere Form der normalen Materie sein, passend zu den vier anderen Elementen, aber nicht etwas völlig anderes!
Helen: Ja, aber was ist jetzt denn wirklich die Quintessenz?
Der Alchemist: Ihr seht, da ist man sich heute wohl auch noch nicht einig, was man genauer unter Quintessenz

verstehen soll. Vorschläge gibt es verschiedene. Für mich ist die Quintessenz vor allem ein bestimmter Zustand der Materie in der bunten Welt der hohen Drücke! Aber bei der Suche nach der Quintessenz habt Ihr ja wohl gesehen, dass unser heutiges Weltbild viel mehr zu bieten hat als nur die fünf Essentia der alten Griechen. In der Zustandskarte unserer Welt gab es die "Phasenübergänge" zur Neutronen-Materie, zur hadronischen Materie, zum Quark-Gluon-Plasma und zu noch vielen weiteren merkwürdigen Zuständen am Anfang der Welt.

Ist damit diese Suche nach der Quintessenz nicht mit dem Weg der Alchemisten zu vergleichen, etwas Neues zu erkunden?

So bleibt die Frage nach der Quintessenz wohl auch für den modernen Alchemisten eher eine Herausforderung, Neuland zu erforschen. Hat euch nicht unsere gemeinsame Suche hier gezeigt, dass eine weite, bunte Welt noch vor uns liegt, mit vielen weißen Flächen und aufregenden Überraschungen! Ihr seht, auf eure einfache Frage von vorhin, konnte ich keine so einfache Antwort geben, aber vielleicht kann ich an dieser Stelle im Sinne der alten Alchemisten mit einer neuen Variante des anfangs verwirrenden, mittelalterlichen Symbolwerks der Abbildung 6 von Basilio Valentino aufzeigen, wie viele Wurzeln unseres heutigen Wissens doch schon in diesem Bild angelegt sind.

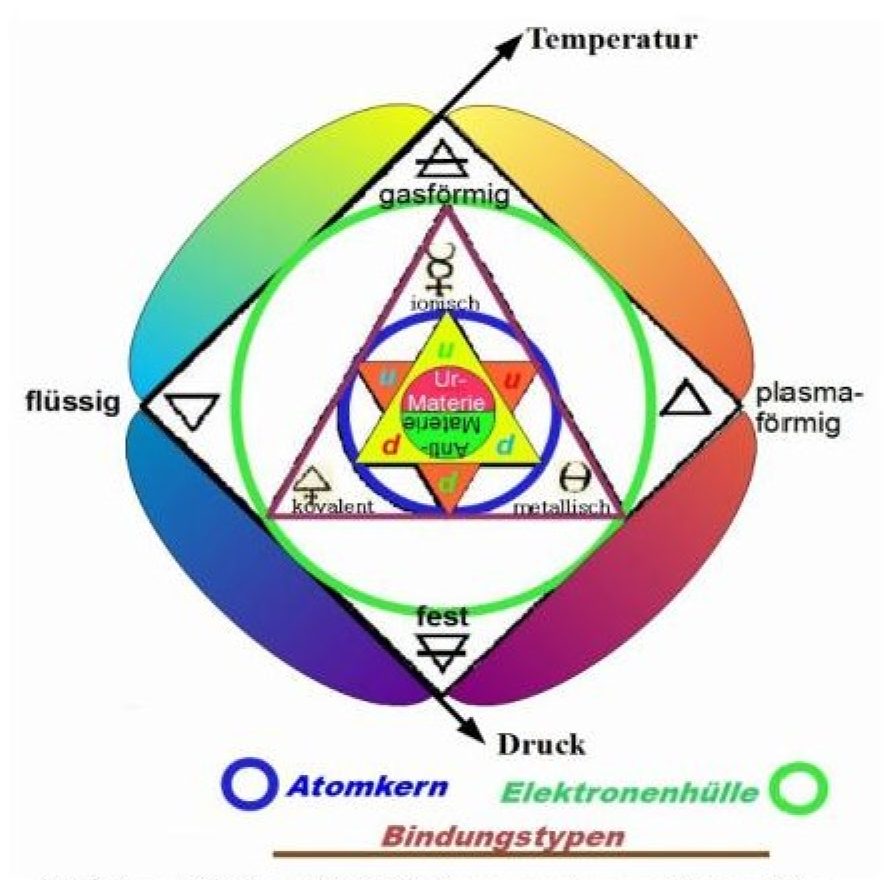


Abbildung 21: Das Weltbild eines modernen Alchemisten

So kann jetzt hier der innerste Kreis in dieser Abbildung 21 die ersten Sekunden des Weltalls symbolisieren, die Zeit als Ur-Materie und Anti-Materie noch fast in gleicher Menge vorhanden waren, bis dann daraus in einem ersten Phasenübergang ein Rest hadronischer Materie übrig blieb. Im nächsten Schritt der Schöpfung bildeten sich aus dem Quark-Gluon-Plasma dann die Nukleonen, die Protonen und die Neutronen, durch die Vereinigung von jeweils drei Quarks, das Proton mit den Quarks **u-u-d,** das Neutron mit den Quarks **u-d-d**. Die beiden überlagerten Dreiecke symbolisieren dann in diesem Bild die beiden Grundbestandteile der Kerne aller Atome. Der blaue Kreis um diese Dreiecke entspricht in diesem Bild dem äußeren Rand der Kerne. Ein weiterer Kreis in Grün umschließt den Kern mit Elektronen. In dieser Schale abgeschlossener

Atome weist nun das braune Dreieck darauf hin, dass hier die Elektronen verschiedene Arten der chemischen Bindung vermitteln. Die alten, alchemischen Symbole erinnern nochmal an die verschiedenen Bindungstypen. Mit den Atomen und den chemischen Bindungen kann unsere normale Materie jetzt in ihren verschiedenen Erscheinungsformen gebildet werden.

Das Viereck mit den Symbolen für die vier klassischen Elemente beschreibt dabei die weitere Differenzierung der Materie in die vier Haupterscheinungsformen, gasförmig, flüssig, fest und plasmaförmig, wie wir sie in den Phasendiagrammen sehen. Der letzte Kreis, der bei den alten Alchemisten nur für ein "Confusum Chaos" stand, entspricht heute wohl der bunten Welt der Elemente, die von modernen Alchemisten mit neuem Licht erfüllt wird. Wenn man in diesem Bild dann noch die alten Übergänge zwischen kalt und warm mit einer Temperaturskala versieht, und bei den Übergängen zwischen feucht und trocken daran denkt, dass so ein Übergang von flüssig nach fest ja gerade unter Druck realisiert wird, dann können wir den Übergang zu einem modernen Temperatur-Druck-Phasendiagramm hier mit den schwarzen Pfeilen mit Temperatur und Druck symbolisieren.

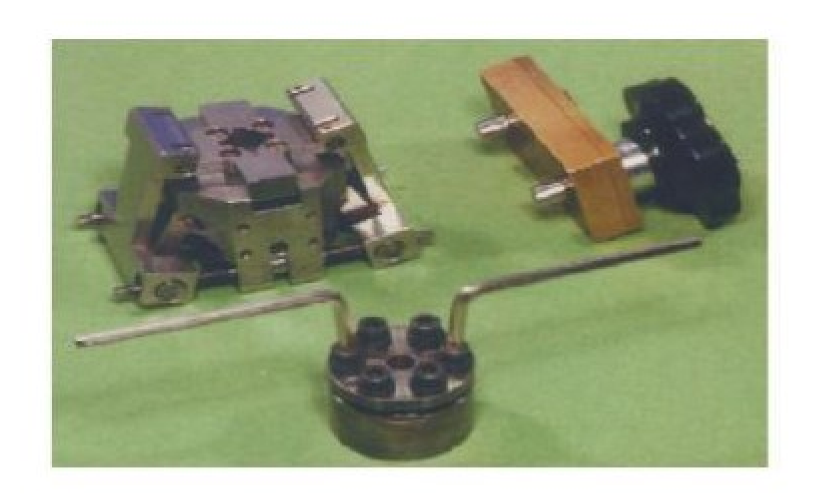
Ähnlich wie die alten Alchemisten wollte ich euch mit dieser wundersamen Figur nur zeigen, dass solche bildlichen Darstellungen viel Wissen dicht zusammenpacken können. So können spätere Generationen auch mal rätseln, was das denn so bedeuten soll.

Marie: Jetzt hast du uns zwar viel über die alten Alchemisten und unser modernes Weltbild erzählt. Wo bleibt da aber jetzt der Stein der Weisen?

Der Stein der Weisen

Der Alchemist: Ja, bei den alten Alchemisten galt der Stein der Weisen als das besondere Elixier, das bei der Umwandlung der Elemente ein wesentliches Hilfsmittel sein sollte! Es war etwas Materielles, das sich selbst nicht wandelt aber Umwandlungen erzeugt! Dieses Elixier, das seinen Namen vom arabischen El Iksir für "der Stein" erhielt, was könnte das dann heute sein?
Übergänge zwischen den vier Elemente der alten Griechen oder, in moderner Sprache, Phasenübergängen zwischen den vier klassischen Zuständen der Materie werden heute in vielfältiger Weise von den verschiedensten Forschungsgruppen weltweit untersucht. Mich haben dabei vor allem die reinen chemischen Elemente interessiert, denn erst wenn man diese relativ einfachen Stoffe verstanden hat, kann man auch die schier unendliche Vielzahl der chemischen Verbindungen so gut verstehen, dass man sinnvolle Vorhersagen über ihr Verhalten in weiten Druck- und Temperaturbereichen machen kann. Und genau solche Kenntnisse benötigt man, wenn man zum Beispiel das Innere der Erde mit seiner Chemie, seinen Phasen-Umwandlungen, Phasen-Trennungen und die ganze Dynamik dabei verstehen will.
Auf einem solchen Weg zum tieferen Verständnis der Welt um uns herum braucht jeder Wissenschaftler seinen Stein der Weisen. Heute sagen wir wohl eher seine besonderen technischen Hilfsmittel. Sind diese Gerätschaften dann nicht auch das Unveränderliche, das erst die Umwandlung der Stoffe hier ermöglicht?
Vielleicht haben die alten Alchemisten ja noch mehr Geheimniskrämerei um ihre besonderen Techniken gemacht. Das sieht heute doch wohl anders aus. Heute werden wissenschaftliche Ergebnisse (meistens) so veröffentlicht, dass andere Arbeitsgruppen die Experimente und

theoretischen Auswertungen nachprüfen können. Damit verschwinden zwar die meisten Geheimnisse des Steins der Weisen, die Faszination über besondere Fortschritte in der Experimentiertechnik bleibt aber weiterhin bestehen! Die besonderen Tricks unserer Apparatur kann ich euch mit der Zeichnung hier unten wohl erklären.



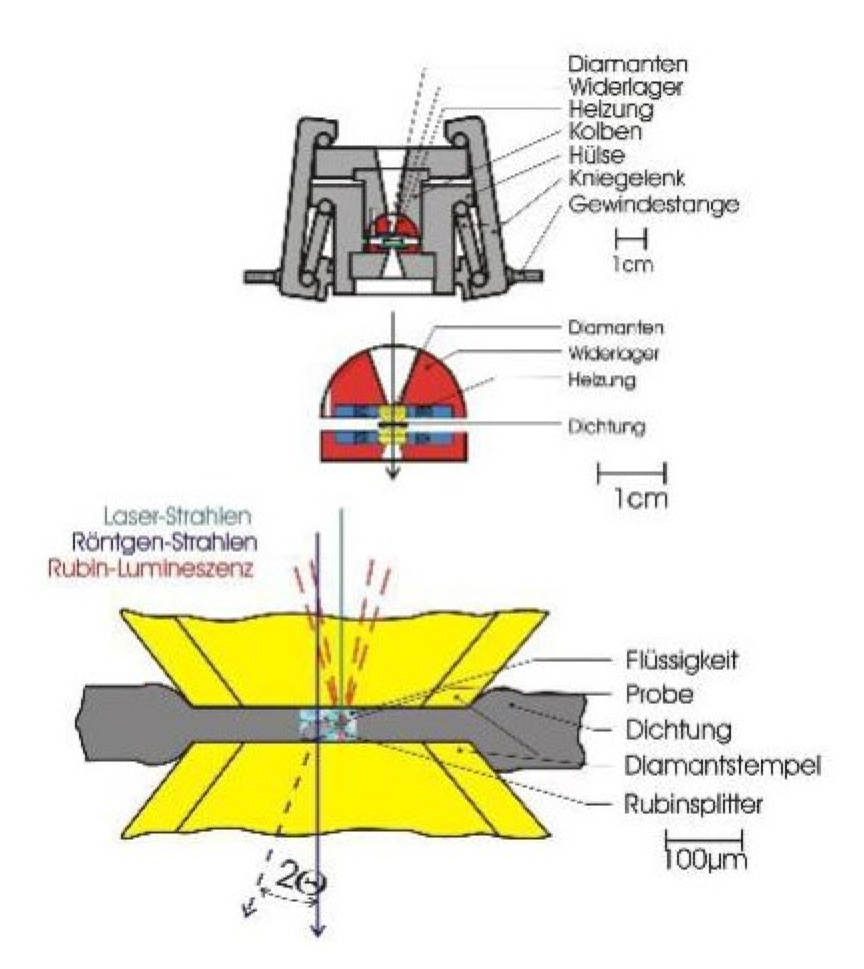


Abbildung 22: Mein Stein der Weisen

In dem Foto seht ihr ganz vorne einen Metallblock mit Schrauben und zwei Schraubenschlüsseln. Bei dieser "einfachen" Diamantstempelzelle wird der Druck zwischen

den Diamantspitzen einfach durch Drehen der zwei Inbusschlüssel erzeugt. Dabei besitzen gegenüberliegenden Schrauben abwechselnd Links- und Rechtsgewinde, damit man beim Zudrehen die Zelle nicht extra halten muss. Darüber seht ihr unsere besondere Zelle für höchste Drücke, bei der der Getriebekasten rechts über das Handrad zwei Gewindestangen der Zelle synchron dreht. In der Zeichnung markiert die Beschriftung zunächst mal eine der Gewindestangen, die die beiden Kniegelenke rechts und links zusammen zieht und damit auch den Kolben nach unten presst. Das ist das gleich Prinzip wie bei den alten bayrischen Bierflaschen! So kann man durch leichtes Drehen am Handrad Kräfte bis zu 2 Tonnen erzeugen! Rot sind dann zwei Widerlager gekennzeichnet, in die jeweils ein Diamant so eingesetzt ist, dass die Spitzen der Diamanten genau aufeinander treffen.
Die beiden unteren Zeichnungen zeigen nochmal stark vergrößert, wie die Diamanten auf eine besondere Dichtscheibe drücken. Der besondere Trick dabei besteht darin, dass die Rückseite der Diamanten so groß ist, dass sie selbst bei der größten Belastung das Widerlager nicht deformieren, dass andererseits aber die Spitzen der Diamanten so abgeschliffen sind, dass die unten gezeigten kleinen ebenen Tafelflächen entstehen, die bei genauer Justage der Widerlager gut geführt ganz parallel aufeinander pressen. Typischerweise haben diese Tafelflächen gerade noch Durchmesser von 1-2 Zehntelmillimeter und die Dicke der Dichtung beträgt anfangs etwa 2-4 Hundertstelmillimeter. Der Maßstab mit 100 µm weist darauf in dieser Abbildung hin. Nun hat die Dichtscheibe in der Mitte aber noch eine Bohrung, in die neben der eigentlichen Probe noch ein Drucksensor und eine druckübertragende Flüssigkeit eingefüllt werden. Die Probe und der Drucksensor sind dabei kaum größer als 10 µm. Das ist schon etwas trickreich, wenn man all diese

winzigen Dinge, die ja kleiner als eine Scheibe aus einem Haar sind, in diesen Probenraum einfüllen will.
Auch mit der druckübertragenden Flüssigkeit gibt es einige Probleme. Alle normalen Flüssigkeiten und selbst spezielle „magische" Mischungen werden bei Drücken oberhalb 10 GPa bei Zimmertemperatur fest. Mit einigen Tricks kann man dann Edelgase als bessere Drucküberträger einfüllen, oder man muss damit rechnen, dass die Probleme mit nicht hydrostatischem Druck die Untersuchung beeinflussen.
Marie: Und wie könnt ihr in diesem winzigen Probenraum den Druck auch noch messen?
Der Alchemist: Da hilft ein trickreicher Drucksensor! Dazu verwendet man meist ein winziges Rubin-Kügelchen, das man mit einem grünen Laser über ein Loch in der Bodenplatte der Diamanten zu rotem Leuchten anregt. Beobachtet man dann dieses rote Licht mit hochempfindlichen Messgeräten durch die Diamanten hindurch, dann kann man über leichte Änderungen in der Farbe dieser Rubin-Lumineszenz den Druck und die Druckverhältnisse recht genau bestimmen. Durch diese Öffnungen auf der Rückseite der Diamanten kann man mit einem Mikroskop auch die Probe genau beobachten. Heute verfügen solche Mikroskope meist über eine Videokamera, mit der man alles bequemer auf einem Bildschirm betrachten und für spätere Untersuchungen aufzeichnen kann. Damit wird eine solche Diamant-Stempel-Zelle ein richtiges Fenster zum Erdinneren, wenn man in dieser Apparatur nicht nur den hohen Druck sondern auch noch mit irgendeiner Heizung die entsprechende Temperatur einstellt.
Das ist aber noch nicht alles, was diese Technik leistet! Mit infrarotem Licht, was für uns nicht sichtbar ist, und auch mit einer ganz speziellen Lasertechnik, der Raman-Spektroskopie, kann man die Schwingungsmuster der Atome erforschen, und mit Röntgenstrahlen, die auch durch diese Diamantfenster hindurchgehen, erfährt man viel über

den Aufbau der Kristallstruktur der untersuchten Probe. Insbesondere kann man so Abstände zwischen den Atomen messen, oder, anders gesagt, man kann so feststellen, wie stark die Atome unter hohem Druck zusammengequetscht werden. „Die Vermessung der Welt“, die im vorletzten Jahrhundert durch Forschungsreisende wie Alexander von Humboldt und Mathematiker wie Friedrich Gauß erfolgte, wird heute im Bereich der hohen Drücke als „Vermessung der Welt der hohen Drücke“ durch diese Diamant-Stempel-Zelle ermöglicht. Für mich ist das mein Stein der Weisen!
Für unserer Reise durch die Welt der hohen Drücke ist dieser "Stein" der Wegbereiter, der diese Reise erst ermöglicht!
Als erste Station habe ich mir einen Bereich herausgesucht, der euch vom Schlittschuhlaufen wohl bekannt ist. Ihr habt doch sicher auch schon gehört, dass Schlittschuhe auf Eis so gut gleiten, weil Eis unter dem Druck der Schlittschuhe schmilzt und dieser Wasserfilm das flotte Gleiten erst ermöglicht?
Helen: Was ist denn daran falsch?

Heißes Eis

Der Alchemist: Die Schmelzkurve von Eis gibt da die richtige Antwort. Da hilft auch wieder mein "Stein". Füllt man den Probenraum einer Diamant-Stempel-Zelle mit Wasser und schraubt dann die Zelle vorsichtig zu, dann kann man das Wasser gut einfangen und durch weiteres Zuschrauben den Druck so erhöhen, dass Eiskristalle in diesem Probenraum wachsen. Solche Spielereien haben uns in den Achtzigerjahren des letzten Jahrhunderts geholfen, die verschiedenen Möglichkeiten dieser Technik zu erkunden. Dabei haben wir natürlich nicht nur durch das Mikroskop hindurch den Probenraum beobachtet sondern auch Videoaufnahmen gemacht. Bei diesen ersten Versuchen waren die Diamantflächen nicht immer sonderlich gut geputzt, so dass Ihr in den Bildern aus dieser Zeit noch viele Dreckkrümel im Probenraum erkennt. Aber unter dem dunklen Schutzfleck in der Mitte könnt ihr im ersten Bild auch einen schönen dreieckigen Eiskristall erkennen, der in den beiden anderen Bildern weiter gewachsen ist.

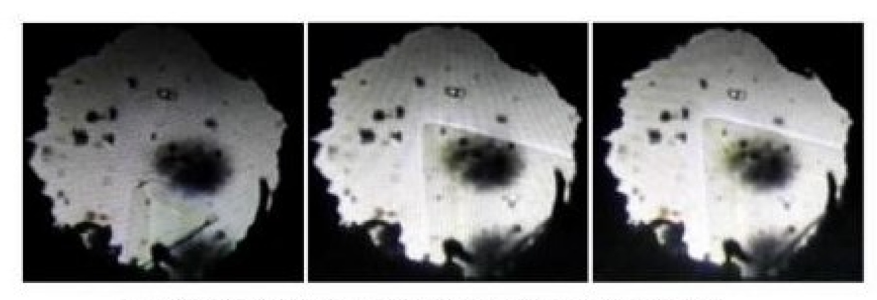


Abbildung 23: Bilder von Hochdruck-Eis VI

Zu dieser Spielerei damals gehörte auch ein Abkühlen und Erwärmen der Zelle, womit wir den Eiskristall zum Wachsen und Verschwinden bringen konnten.
Das waren wohl die ersten schönen Kristalle von der damals schon als Eis-VI bekannten Hochdruckmodifikation von Eis.

Normale Schneeflocken sind ja wohl sechseckig. Eis-VI dagegen bildet nur diese dreieckigen Schneeflocken!
Wenn man dann Druck und Temperatur abwechselnd steigert, kann man genau der Schmelzkurve folgen. Doch statt nur herum zu spielen, schaut man besser auch mal in die Literatur, um festzustellen, was über Eis denn schon bekannt ist.
Acht verschiedene Formen von Eis, acht Modifikationen, waren damals schon gut bekannt. Die Stabilitätsgrenzen zwischen diesen Modifikationen waren genau gemessen. Eis oder besser Wasser war ein Musterbeispiel für die Umwandlung eines reinen Stoffes in viele verschiedene Modifikationen je nach Druck- und Temperatur-Bedingungen. Wikipedia hat dazu das Stichwort: Polymorphie (Materialwissenschaften). Einen guten Überblick über all diese Besonderheiten von Wasser liefert das Phasendiagramm [Ho1999] hier in der nächsten Abbildung 24.

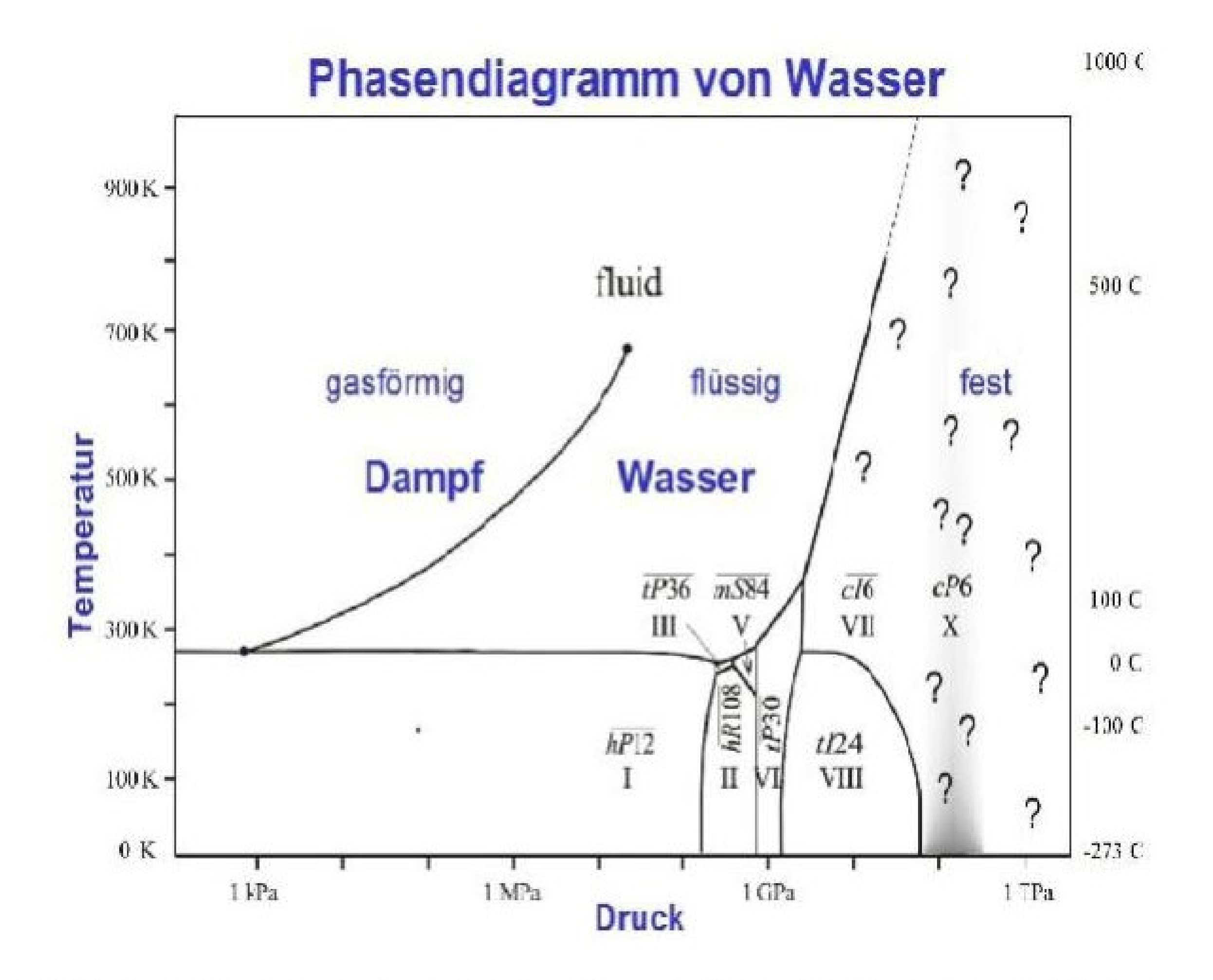


Abbildung 24: Das Phasendiagramm von Wasser mit den Bereichen der verschiedenen Eis-Phasen

Ihr seht hier wieder eine Landkarte mit verschiedenen Grenzlinien, die in dieser Hochdruckwelt die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen gegeneinander abgrenzen. Da seht Ihr zunächst eine Linie, die bei 273 K, also bei 0°C, flach von links herein läuft bis zu einem Verzweigungspunkt, dem Tripelpunkt von Wasser. Hier treffen sich die Bereiche von normalem Eis-I, von Wasserdampf und von flüssigem Wasser. Nach oben zweigt hier die Dampfdruckkurve ab, die angibt, wie die Siedetemperatur von Wasser mit dem Druck ansteigt. Im Hochgebirge, wo der Luftdruck niedriger ist, siedet Wasser ja schon unterhalb 100°C. Das Eierkochen dauert etwas länger!

Mit höherem Druck steigt die Siedetemperatur an, bis sie am „Kritischen Punkt“ endet. Dieser Punkt ist wirklich etwas Besonderes, denn bei noch höherem Druck oder höherer Temperatur kann man zwischen gasförmig und flüssig gar nicht mehr unterscheiden. Der Wasserdampf ist dann genauso dicht wie flüssiges Wasser. Man spricht dann auch von "überkritischem Wasser“ oder von fluidem Wasser. Gehen wir zurück zum Tripelpunkt, dann sehen wir dort die Schmelzkurve, die angibt, wie die Schmelztemperatur vom Druck abhängt. Hier bei Wasser seht ihr ein ungewöhnliches Verhalten. Mit zunehmendem Druck sinkt die Schmelztemperatur zunächst ein wenig ab. Wenn ihr genau hinseht, erkennt ihr bei einem Druck von 220 MPa und einer Temperatur von 251 K, oder -22°C einen weiteren Tripelpunkt, jetzt zwischen flüssigem Wasser, Eis-I und Eis-III. Die genauen Werte für diesen und andere Tripelpunkte findet ihr in dem Phasendiagramm von Wasser, das im englischen Wikipedia unter phase diagram abgebildet ist.
Helen: Was hat das jetzt alles mit dem Schlittschuhlaufen zu tun?
Der Alchemist: Nun, wenn das Schlittschuhlaufen wirklich mit dem Schmelzen von Eis zusammen hängt, dann müsste doch bei wirklich kaltem Wetter, bei Temperaturen unterhalb -22°C, die Reibung auf dem Eis ganz anders sein. Das hat aber so noch niemand bemerkt. Das Phasendiagramm zeigt euch, dass Schmelzen nicht für das gute Gleiten der Schlittschuhe verantwortlich sein kann. In der Tat hat diese Frage jetzt wohl schon über 150 Jahre mehrere Wissenschaftler beschäftigt und in der letzten Zeit viele Hinweise auf ein "Vorab-Schmelzen" einer hauchdünnen Oberflächenschicht von Eis als ein besonderes Schmelzphänomen ergeben[Ro2005].
Marie: Das mit dem Schmelzen und den verschiedenen Phasen mit ihren römischen Ziffern verstehe ich ja, aber was bedeuten die anderen Symbole und die vielen Fragezeichen?

Der Alchemist: In diesem Bild habe ich über den römischen Zahlen auch noch andere Zeichen eingetragen, die mit der Kristallstruktur dieser Phasen zusammenhängen. Die Bedeutung dieser Abkürzungen werden wir später genauer besprechen. Für normales Eis-I zeigt euch die Bezeichnung hP12 mit dem h für hexagonal, dass dieses Eis sechseckige Kristalle bildet, wie ihr sie von den Schneeflocken her kennt. Der Strich in der Abbildung über diesem Symbol weist darauf hin, dass in dieser Kristallstruktur die Wassermoleküle nicht perfekt geordnet sind. Eine weitere Besonderheit einiger dieser Eis-Phasen!
Ja und jetzt zum heißen Eis! Schon bei Eis-VI steigt die Schmelzkurve weit über Zimmertemperatur an. So konnten wir ja auch ohne Kühlen in unserer Hochdruckzelle bereits Eis-VI erzeugen. Bei höherem Druck wird dieser Anstieg immer steiler! Bei 100 GPa wird Eis dann glühend heiß!
Die vielen Fragezeichen in diesem Bereich sollen hier nur andeuten, dass dort noch vieles fraglich ist. Viel Messungen weisen darauf hin, dass die Wassermoleküle hier gar nicht mehr richtig stabil sind, sondern so zerfallen, dass nur noch die Sauerstoffatome ein festes Gitter bilden, in dem sich die Wasserstoff-Ionen recht frei bewegen. Dieses Eis kann dann elektrischen Strom gut leiten, wohl besser als geschmolzene Salze!
Was das für große Eisplaneten bedeutet, ist dann wohl auch noch eine offene Frage!
Doch solche Fragen findet Ihr in der Welt der hohen Drücke reichlich!
Schaut euch doch nur das nächste Bild mal an!

Schwarz-rot-goldener Schwefel

Marie: Ach, dieses Bild kenne ich doch schon. Das kann ich sogar der Helen mal erklären! Da habt ihr doch bei euren Spielereien mal einfach die Dichtscheibe weggelassen und Schwefel direkt zwischen den Diamant-Stempeln zusammengedrückt. Was dabei raus kam, war dann das Bild 25!

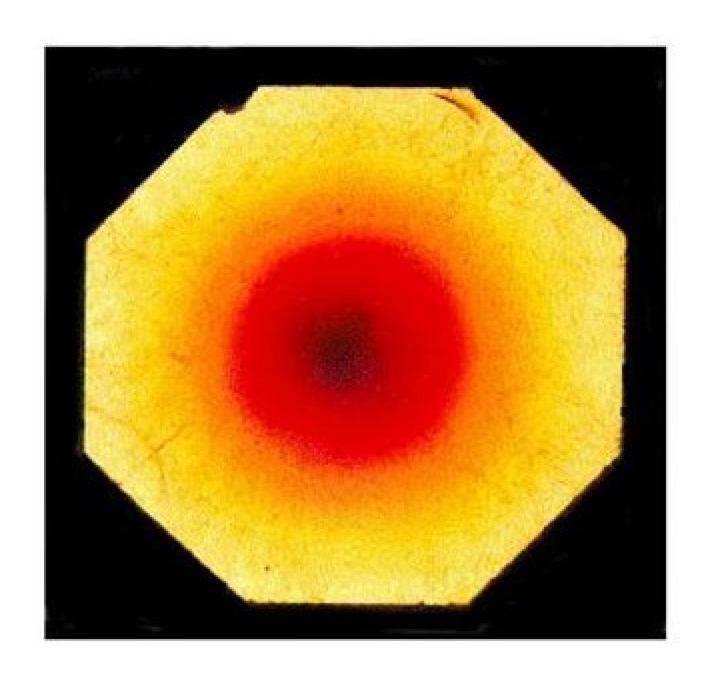


Abbildung 25: Schwarz-rot-goldener Schwefel

Helen: Aber Schwefel ist doch sonst nur „schwefelgelb“!
Marie: Das ist ja auch das besondere hier an diesem Bild. Zwischen den Diamantstempeln wird der Schwefel zunächst zum größten Teil herausgepresst. Der Rest wird dann im Zentrum besonders stark zusammengedrückt, weil der Druck von außen nach innen steil ansteigt. Wie hoch der Druck im Zentrum ist, bleibt hier zunächst mal unklar. Auf jeden Fall siehst du verschiedene Farbübergänge, die darauf hin weisen, dass Schwefel hier mehrere Phasenumwandlungen durchläuft. Da gibt es neben dem

gelben Schwefel wohl mindestens einen roten Schwefel und schließlich noch einen schwarzen Schwefel. Mehr kann man an diesem Bild nicht erkennen.
Der Alchemist: Ja in der Tat, der Schwefel hat hier seine Tücken. Es dauerte auch lange, bis dann ein vollständiges Phasendiagramm von Schwefel für weite Druckbereiche aus vielen verschiedenen Messungen ermittelt wurde. Die Tücke des Objekts zeigte sich bei Messungen mit Laser-Licht. Mit zu viel Licht veränderte sich auch die Kristallform des Schwefels!
Ähnlich spannend waren für uns damals die Untersuchungen an Sauerstoff in diesen Hochdruckzellen.

Schwarze Luft

Helen: Sauerstoff, das ist doch nur ein Teil der Luft! Wie kriegt ihr Luft in eure Zellen?
Der Alchemist: Mit kleinen Tricks!
Marie: Ach, das hast du mir schon mal erzählt, dass da ein amerikanischer Professor in seinem Forschungsfreisemester zu dir kam, um mit dieser Diamant-Stempel-Technik etwas Neues zu probieren. Er wollte eben diesen Sauerstoff genauer untersuchen. Time is money! Die Zeit ist kurz! Hast du gesagt. Besonders während eines solchen "Sabbaticals"! Und die Beschaffung von neuen Apparaturen geht ja meist auch nicht von heute auf morgen! Aber flüssige Luft und flüssiger Sauerstoff sind in den meisten Universitäten irgendwo zu finden. So musste nur aus dem Supermarkt gegenüber ein kleiner Edelstahlkochtopf mit langem Griff gekauft werden. Dann wurde die Diamant-Zelle mit der Dichtscheibe und dem kleinen Rubin zur Druckmessung hergerichtet, leicht verschlossen in den Kochtopf gelegt und mit flüssigem Sauerstoff so lange übergossen, bis die Druckzelle voll abgekühlt war und der flüssige Sauerstoff den Kochtopf füllte. Jetzt musste ja wohl flüssiger Sauerstoff auch im Probenbereich der Zelle sein! Über Gewindestangen wurde die Zelle zugedreht und aus dem Sauerstoffbad herausgenommen. Dann musste nur noch gewartet werden, bis die Zelle sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hatte und getrocknet war. Ein Blick mit dem Mikroskop in die Zelle zeigte dann, dass wirklich Sauerstoff gefangen war. Über Rubin-Lumineszens wurde auch gleich der Druck gemessen, um sicher zu sein, dass der Bereich von festem Sauerstoff wirklich auch erreicht war.
Das bunte Farbenspiel beim weiteren Belasten und Entlasten der Zelle wurde in einer Videoaufnahme festgehalten, von der die Bildsequenz hier unten nur einen schwachen Eindruck vermitteln kann.

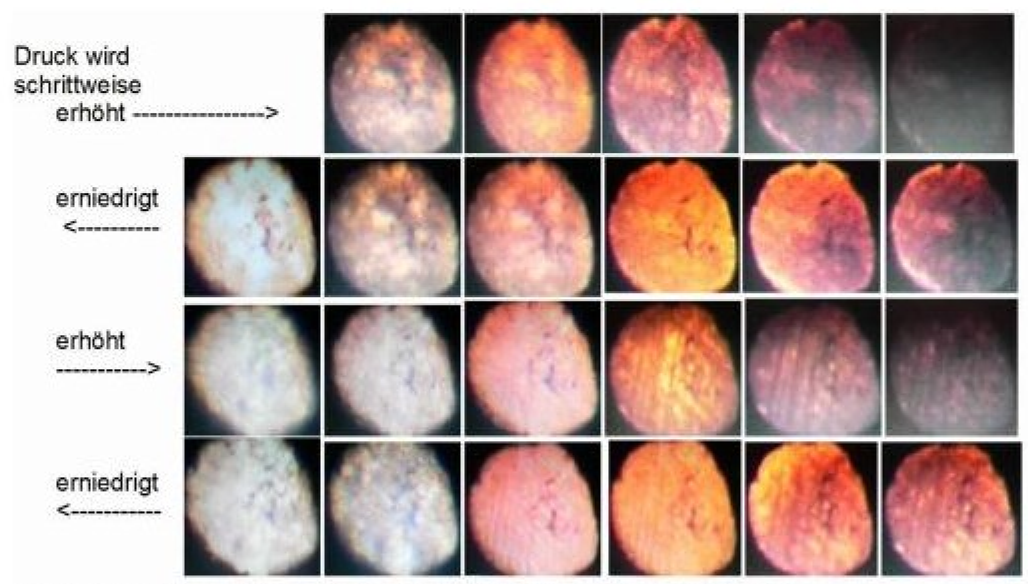


Abbildung 26: Bilder von festem Sauerstoff unter Druck

In dem Video sieht man noch deutlicher, wie sich die Farben von blass-blau zu orange, magenta, schwarz beim Belasten ändern. Beim Entlasten laufen farbige Wellen durch das Bild, zurück zu den früheren Farben. Das Ganze wird in dem Video ein paarmal wiederholt. Da bleiben aber viele Fragen. Was ist hier alles wohl passiert?

Der Alchemist: Das war zunächst auch gar nicht einfach zu verstehen! Ein Laser musste den Sauerstoff erst mal so beleuchten, dass wir genug Streulicht mit einem empfindlichen Messgerät, einem Raman-Spektrometer, genau vermessen konnten. Dabei zeigten die verschiedenen Phasen von Sauerstoff ganz unterschiedliche Fingerabdrücke, die Physiker reden da von Spektren. In mühsamer Kleinarbeit wurde dann eine Landkarte der verschiedenen Phasen, das Phasendiagramm von Sauerstoff, erstellt, das schließlich, nach dem auch viele andere Arbeitsgruppen weltweit ähnliche Experiment durchgeführt hatten[FJ2004], jetzt eine von allen akzeptierte Form erhalten hat, wie sie Abbildung 27 wiedergibt.

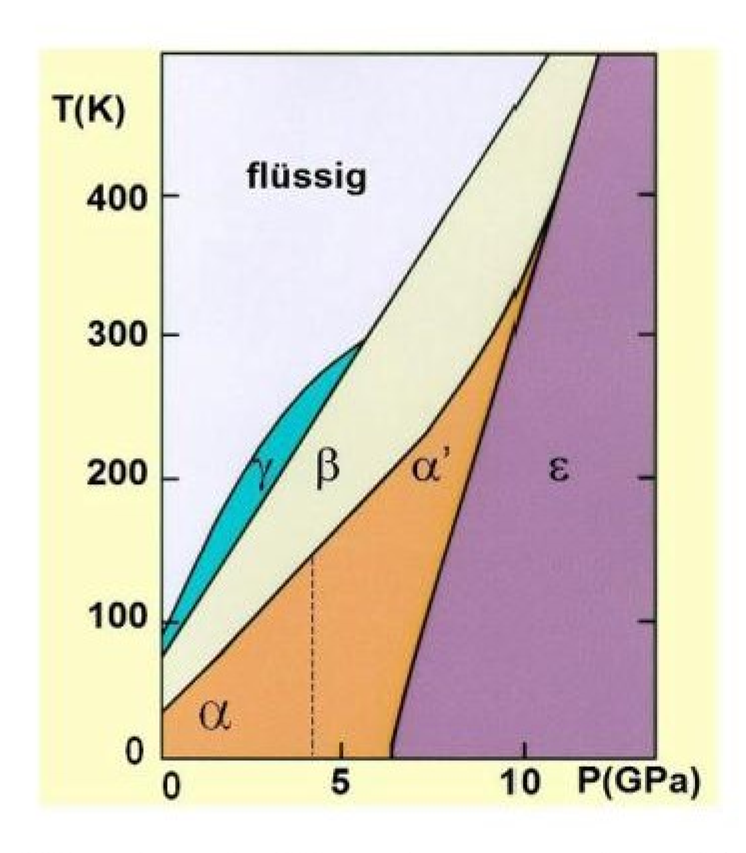


Abbildung 27: Eines der erstes Phasendiagramm von Sauerstoff (Stand 1987)

Helen: Was sollen wir an diesem Bild erkennen?
Der Alchemist: In diesem heute historischen Bild gibt es zunächst einmal die gut bekannten Phasen α, β und γ, die schon unter Normaldruck bei tiefen Temperaturen auftreten. Doch dann tritt bei höheren Drücken nach der α- und der β-Phase eine neue Phase, die ε-Phase, auf. Später merkte man, dass im Bereich der α-Phase sich auch noch eine weitere Phase verbirgt, die man zunächst als α'-Phase bezeichnete. Unterschiede zwischen α- und α'-Phase sowie die hier gestichelt eingezeichnete Grenze zwischen α und α' waren lange Zeit umstritten. Wie das heute aussieht, werde ich euch später zeigen. Die Anordnung der Sauerstoff-Moleküle in den ersten drei Phasen (α, β, γ) kannte man schon aus Untersuchungen bei Normaldruck.: Über die Struktur der ε-Phase wurde viel spekuliert, bis neue Messmethoden entwickelt waren, die es auch in diesem

etwas schwierigeren Fall erlaubten, mit Röntgenbeugung die nötige Information zu gewinnen

Helen: Wie kamst du denn darauf, dass man so winzige Proben unter Druck untersuchen kann und dann auch noch mit solchen komischen Messmethoden, die du gerade genannt hast?;

Der Alchemist: Ja, wisst ihr, dass moderne Alchemisten ähnlich wie die früheren Adepten ihr Wissen nicht nur aus Büchern sonder meist auch mit Lehrjahren in der Fremde erweitern. Nach meiner Studienzeit waren die USA für deutsche Physiker das Land der unbegrenzten Möglichkeiten. Man spöttelte sogar, dass jeder Physiker seinen BA bräuchte, aber mit BA meinte man hier "Been in America"! So führten mich meine Wanderjahre in den bewegten 68ern des letzten Jahrhunderts auch in die USA zu einem Harry Drickamer, dem damaligen Hochdruck-Papst. Dort sah ich auch zum ersten mal eine Diamant-Stempel-Zelle. Niemand wusste dort so recht, was man mit damit messen könnte. Bei meinen ersten Spielereien mit dieser Zelle konnte ich verschiedene Stoffe einfach so wie später den Schwefel zwischen den Diamanten zusammendrücken und viele bunte Phasenumwandlungen sehen. Aber es gab damals in diesem Labor noch keine geeigneten Untersuchungsmethoden, um aus dem, was man unter dem Mikroskop beobachtete, sinnvolle wissenschaftliche Ergebnisse zu gewinnen. Das änderte sich erst, als etwas später eine Gruppe am NBS in Washington, D.C., dem National Bureau of Standards der USA, die metallische Dichtscheibe mit Loch zusammen mit der Druckmessung über die Rubin-Lumineszens in der Diamant-Stempel-Technik einführte. Mit diesen Techniken konnte man dann saubere optische Untersuchungen und vor allem auch erste Röntgen-Beugungs-Untersuchungen an winzigen Kristallen in diesen Zellen durchführen. Für die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen benötigte man damals aber noch einzelne ideal gewachsene Kristalle im Probenraum. Doch bei den

Phasenumwandlungen entstanden meist nur viele dicht zusammen gebackene, winzige Kristalle. Diese polykristallinen Proben konnte man erst in den 70er Jahren mit neuen Techniken der Röntgenbeugung genauer untersuchen. Ein besonders schönes Beispiel für solche Untersuchungen an polykristallinen Proben hat 1999 ein Freund in seiner Weihnachtskarte illustriert.

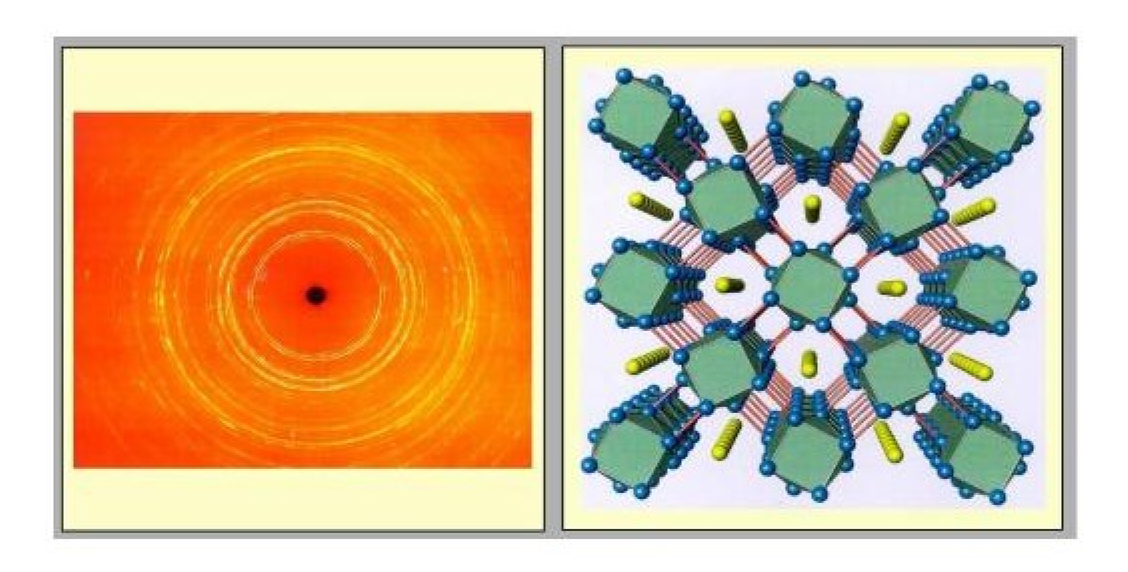


Abbildung 28: Röntgen-Beugungsbild und entsprechende Kristallstruktur von Rb-IV (Private Mitteilung von K. Syassen und spätere Veröffentlichung SG1999)

Neben dem Beugungsbild auf der linken Seite war rechts die entsprechende Kristallstruktur abgebildet, die seine Arbeitsgruppe aus diesem Beugungsbild mit besonderen Rechenprogrammen und viel Gehirnschmalz erhalten hatte[SG1999].

Ähnliche Beugungsbilder wie dort für eine Hochdruck-Phase von Rubidium, aber bei weitem nicht so schön, dienten auch schon früher zur Aufklärung der Struktur von ε-Sauerstoff.

Baupläne einfacher Kristalle

Helen: Halt mal! Du redest hier immer wieder von Kristallstrukturen. Auch bei dem Phasendiagramm von Wasser waren schon so komische Kürzel eingetragen. Kannst du uns das alles jetzt mal etwas besser erklären?

Der Alchemist: Ihr habt schon recht! Für unsere Reise durch die Welt der hohen Drücke müssen wir auch die Sprache dieser Welt ein wenig näher kennen lernen. Wenn man in fremde Länder reist, ist es ja immer vorteilhaft, die dortige Sprache vorher zu studieren und vielleicht auch schon mal etwas über die dortige Tier- und Pflanzenwelt nachzuschlagen, damit man nachher auch berichten kann, was man alles so gesehen hat. Kein ganzes Wörterbuch aber ein paar Bilder über einfache Kristallstrukturen können euch da schon helfen.

Sicher habt ihr auf dem Markt schon mal schöne Stapel von Orangen gesehen, die man idealisiert als dichteste Kugelpackungen bezeichnen kann. Das könnt ihr selber aber auch noch mal viel besser ausprobieren!

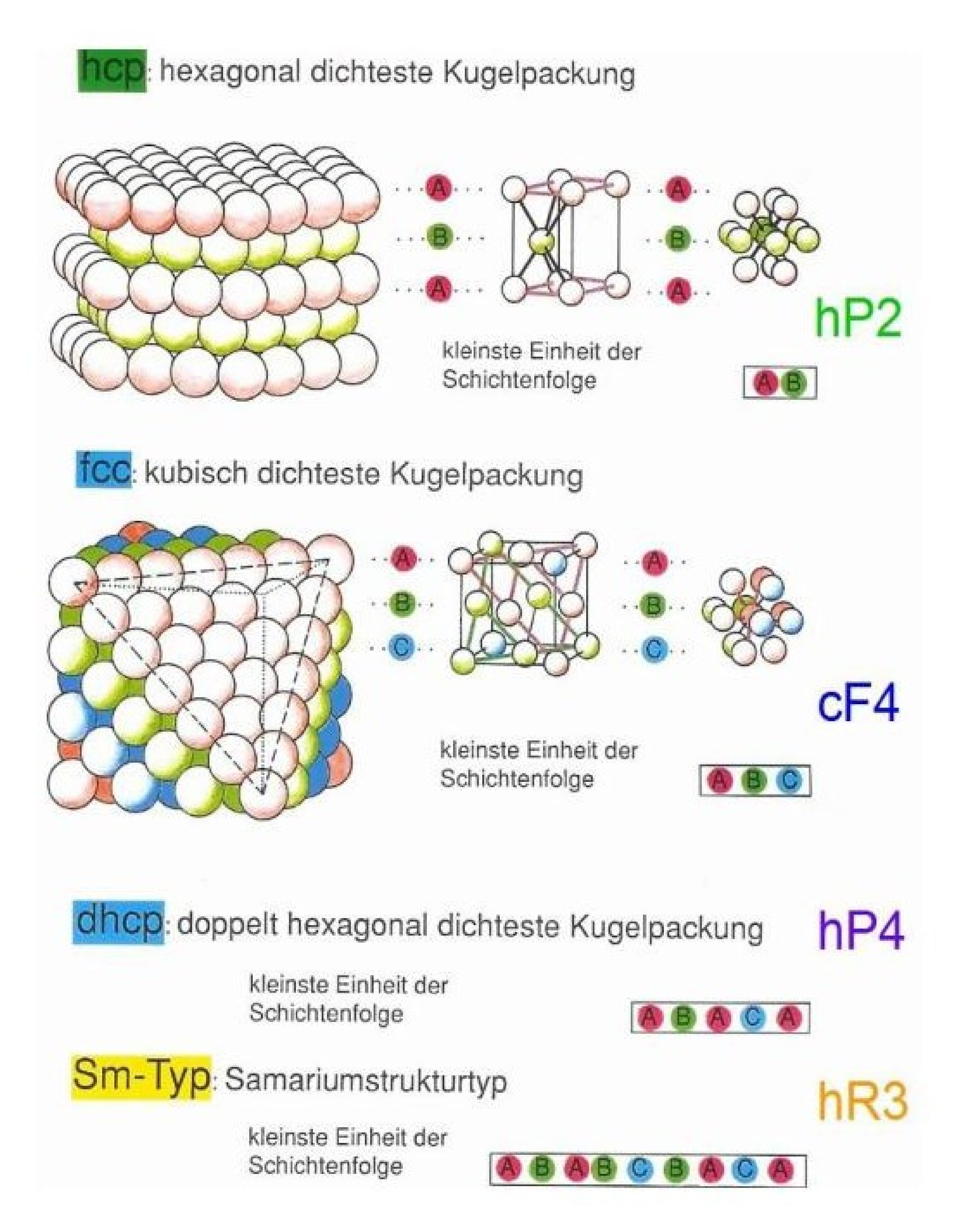


Abbildung 29: Kristallstrukturen mit dichtesten Kugelpackungen

Wenn ihr auf einem Kuchenblech eine Schicht von gleichgroßen Kugeln oder Mandarinen dicht zusammenschiebt, bilden diese Kugeln ein schönes Sechseck-Muster. Am Rand müsst ihr da vielleicht etwas

nachhelfen. Beim Stapeln einer zweiten Schicht bilden die Kugeln wieder genau so ein sechseckiges Muster. Mit einer dritten Schicht darüber habt ihr zwei Möglichkeiten: im einen Fall könnt ihr die dritte Schicht genau über die erste Schicht legen, und wenn ihr dann abwechselnd immer wieder diese Schichtenfolge wählt, ergibt das genau die im Bild 29 zunächst erwähnte hexagonal dichteste Kugelpackung. Die kleinste Einheit der Schichtfolge bei dieser Kristallstruktur ist dort auch noch als "ab" notiert. Wenn ihr zu dieser Struktur die kleinste, idealisierte Volumeneinheit zeichnet, dann erhaltet ihr die schräge Form mit einer Kugel im Inneren, die man als Einheitszelle bezeichnet. Aus drei solchen Einheitszellen könnt ihr eine schöne sechseckige Säule aufbauen, wenn ihr dabei eine dieser Einheitszellen. halbiert und die beiden Hälften zwischen die anderen beiden Einheitszellen schiebt. Unendlich viele solche Einheitszellen ergeben einen idealen hexagonal dicht gepackten Kristall. "Ideale" Kristalle sind immer unendlich groß! Reale Kristalle haben Oberflächen und auch vielfältige Baufehler. Überlegt jetzt mal, wie viele Kugel zu dieser Einheitszelle gehören! Ihr müsst dabei beachten, dass die Kugeln an den Ecken jeweils noch in weitere Einheitszellen hineinragen. Zu dieser Einheitszelle zählen also nur zwei ganze Kugeln, eine Eckenkugel und die innere Kugel. Diese Einheitszelle lässt sich nicht sinnvoll weiter verkleinern. Man nennt sie daher "primitiv". Mit seinem h weist rechts das Zeichen hP2 jetzt darauf hin, dass diese Zelle hexagonal ist. Das P steht hier für „primitiv“. Die 2 nennt euch die Zahl der Kugeln in dieser primitiven Zelle. Kristallographen verwenden gerne dieses Pearson-Symbol als einfache Bezeichnung für den Strukturtyp eines Kristalls. Über diesem Symbol zeigt euch Bild 29 auch noch die lokale Umgebung eines Atoms in dieser hP2-Struktur. Sechs nächste Nachbarn umgeben das zentrale Atom in der b-Ebene. Drei nächste Nachbarn befinden sich in der a-Ebene darüber und 3 in der gleichartigen a-Ebene darunter.

Wenn ihr beim Stapeln aber die dritte Schicht so anordnet, dass die Kugeln genau über den Lücken der untersten Schicht liegen, und wenn ihr dann in dieser Art weiter stapelt, erhaltet ihr eine abcabcabc...-Schichtfolge, die anders betrachtet einer würfelförmigen Packung entspricht. Die hexagonale Stapelrichtung folgt hier der räumlichen Würfel-Diagonale, wie ihr das oben wohl auch erkennt. Der kleinste Würfel, den man hier auswählen kann, ist oben auch mit eingezeichnet. Bei diesem Würfel findet ihr auf jeder Flächenmitte eine Kugel, die zur Hälfte zu diesem Würfel und zur anderen Hälfte zum Nachbarwürfel zählt. In der Bezeichnung cF4 weist c auf „kubisch“, für englisch „cubic“, hin. Das F steht hier für „flächenzentriert“. Mit einer Eckkugel und sechs halben Kugeln auf den Würfelflächen gibt das genau die 4 Kugeln pro Einheitszelle von cF4! Auch hier ist über dem Pearson-Symbol wieder die lokale Umgebung eines Atoms jetzt für die cF4-Struktur illustriert. Sechs nächste Nachbarn umgeben das zentrale Atom auch wieder in der b-Ebene. Drei nächste Nachbarn befinden sich in der a-Ebene darüber und drei in der c-Ebene darunter, aber jetzt im Vergleich mit hP2-Packung gegeneinander verdreht. In allen dichtesten Kugelpackungen ist damit die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms 12. Das ist auch die größtmögliche Zahl gleichwertiger nächster Nachbarn in einer Kristallstruktur.

Sicher könnt ihr euch noch viele andere hexagonale Schichtfolgen vorstellen, die alle dichtesten Kugelpackungen entsprechen. Zwei dieser Schichtfolgen sind oben noch mit aufgeführt, weil genau diese Kristallstrukturen bei den Elementen auch noch auftreten. hP4 kennzeichnet eine hexagonal primitive Struktur mit 4 Kugeln oder sagen wir mit 4 Atomen in der Einheitszelle. hR3 beschreibt eine Struktur mit 9 hexagonalen Schichten, wobei jetzt aber eine kleinere rhomboedrische Einheitszelle mit 3 Atomen ausreicht, um diese Struktur zu beschreiben. So kommt man hier zu hR3.

Helen: Und was ist rhomboedrisch?

Der Alchemist: Wenn du einen Würfel mit Kugeln an den Ecken und Magnetstäben als Außenkanten zwischen den Kugeln über zwei räumlich gegenüberliegende Ecken verziehst, erhältst du gerade einen Rhomboeder. Bei hR3 sind dann gerade noch zwei Atome im Inneren dieses Rhomboeders eingebaut.
Neben diesen dichtesten Kugelpackungen gibt es bei den chemischen Elementen noch viele andere Kristallstrukturen, die bei kugelförmigen Atomen aber weniger dicht gepackt sind. Wenn ihr euch an die Platonischen Körper und die Wigner-Seitz-Zellen erinnert, dann spiegeln die anderen Kristallstrukturen nur wider, dass hier die Atome wohl nicht kugelförmig sind, sonder wegen ihrer besonderen Bindung zu einigen Nachbarn eben weniger symmetrische Einheitszellen bilden.
Aus der Vielzahl der Möglichkeiten, die man bei Normaldruck schon bei den Elementen findet, will ich euch hier nur die einfachsten Strukturen erläutern: Es ist kaum zu glauben, aber selbst eine so offene Struktur wie die des einfachen Würfels, also cP1, wird in der Natur realisiert.

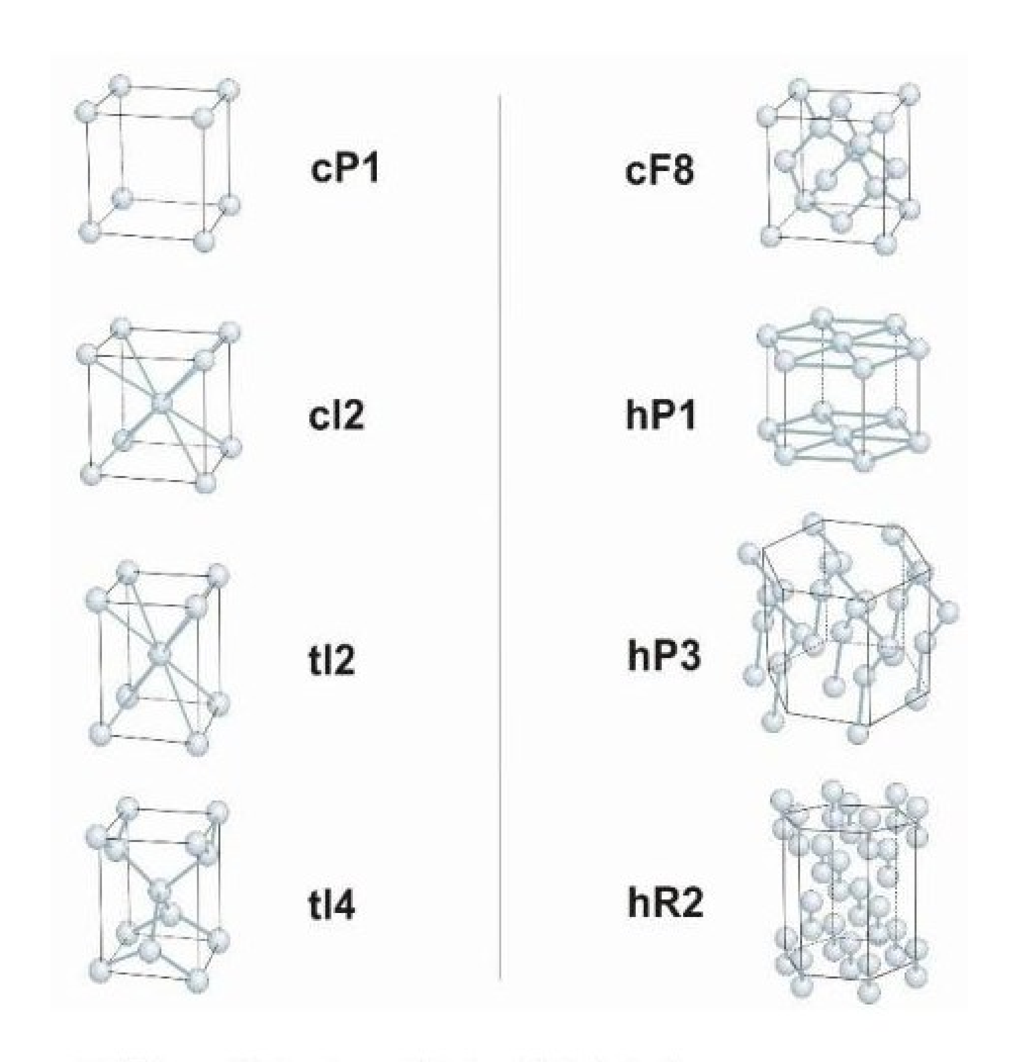


Abbildung 30: Andere einfache Kristallstrukturen

Recht häufig findet man auch die kubisch innenzentrierte Struktur cI2. Das I steht hier für innenzentriert und die 2 wieder für die Zahl der Atome in dieser Einheitszelle. Verzerrt man diese Struktur senkrecht nach oben, dann bleibt die Bodenfläche ein Quadrat, das mit 4 gleich langen, senkrecht darauf stehenden Seiten einen tetragonalen Quader bildet mit dem entsprechenden t für tetragonal in der Bezeichnung tI2. Zwei zusätzliche Atome pro Einheitszelle, oder besser 4 halbe auf den 4 Seitenflächen, ergeben dann die tI4-Stuktur. Ähnlich ergibt sich die Diamant-Struktur, cF8, aus der cF4-Struktur durch 4 zusätzliche Atome, jetzt aber auf den Raumdiagonalen. Für die einfach hexagonale hP1-Struktur ist hier nicht die kleinste Einheitszelle abgebildet, sonder die

sechseckige Säule, die drei Einheitszellen entspricht. So seht ihr besser den Zusammenhang mit einer sechseckigen Grundfläche.
Bei Schwefel, Selen und Tellur findet man eine Struktur, bei der die Atome zunächst mal schraubenförmige Ketten bilden, wobei die Nachbaratome in der Kette genau um eine Dritteldrehung gegeneinander versetzt sind. Führt man solche Ketten in einer hexagonalen Anordnung zusammen, dann kommt man zu der hP3-Struktur.
Wenn Moleküle aus 2 Atomen wie Eier dicht gestapelt werden und diese Stapelung rhomboedrisch erfolgt, erhält man eine hR2-Struktur.
Helen: Das war jetzt wohl ein bisschen viel auf einmal!
Marie: So schlimm war das doch nicht. Das ist so ähnlich wie beim Wörterlernen. Zunächst fühlst du dich überhäuft. Wenn du dann aber ein wenig verweilst und dir die Bilder mit ihren schön systematischen Namen noch einmal in Ruhe ansieht, wirst du mit dieser Sprache auch recht schnell vertraut. Für diese Kristallstrukturen der Elemente gibt es auch eine sehr schöne Website Elemente, in der du bei vielen Elementen die Normaldruckstruktur interaktiv betrachten kannst.
Der Alchemist: Seid ihr bereit zum Weiterreisen?
Helen: Ja, die paar neuen Zeichen kann ich mir jetzt schon langsam merken. Da ist ja doch viel System dahinter.
Der Alchemist: Nun, das Periodensystem der chemischen Elemente habt ihr schon oft gesehen. Fällt euch bei dem Bild 31 hier etwas Besonderes auf?

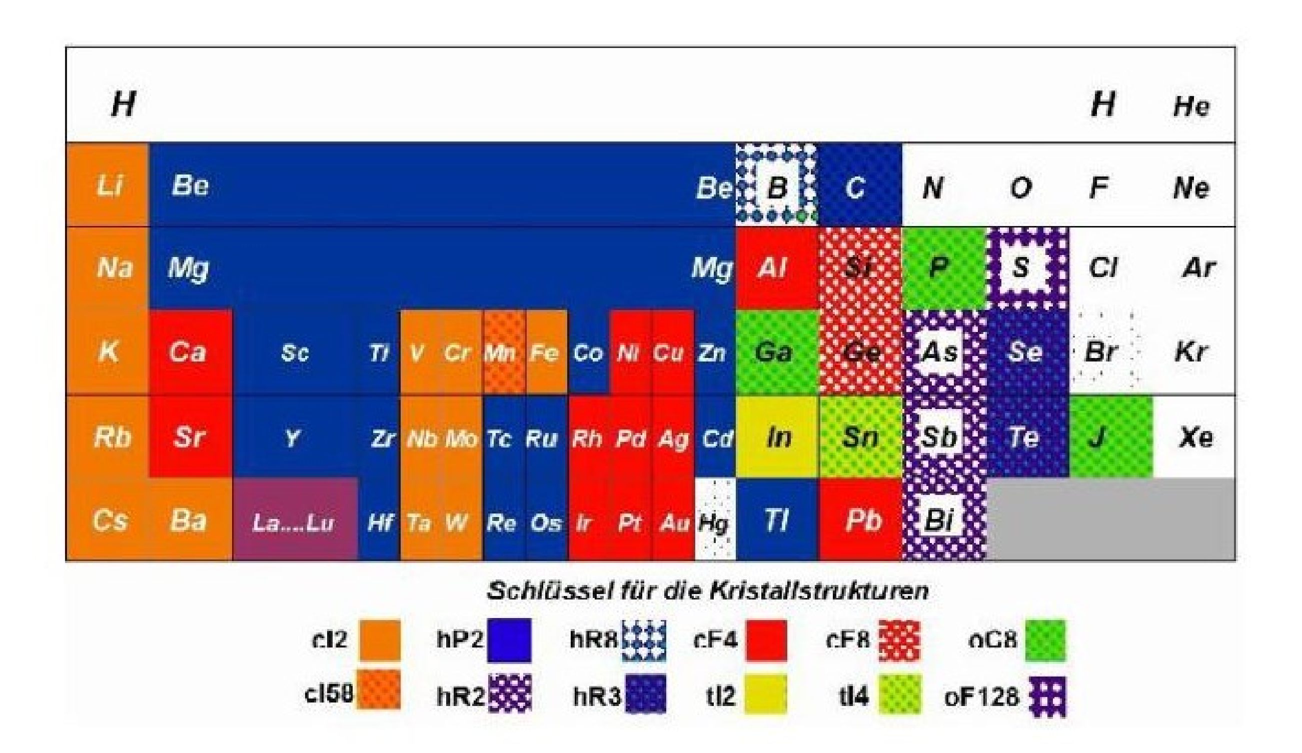


Abbildung 31: Kristallstrukturen der Elemente bei Normalbedingungen
Gase/weiß *flüssige Elemente/weiß mit Punkten*
La-Lu-Strukturen/bordeaux *instabile Elemente/grau*

Helen: Ja, es ist mal ganz besonders bunt!
Der Alchemist: Gut, das ist das Eine. Merkt ihr auch, dass die Felder für die einzelnen Elemente hier nicht alle gleich groß sind?
Gleich oben das erste Feld zeigt zweimal das Symbol H für Wasserstoff, einmal über der ersten Spalte der Alkalimetalle und dann noch einmal vor den Edelgasen über den Halogeniden. Da Wasserstoff unter normalen Bedingungen ein Gas ist, passt dieses H hier besser zu den Gasen, die genau wie Wasserstoff schöne zweiatomige Moleküle bilden. Die Chemiker schreiben dafür dann: H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2.
Zu den Metallen der ersten Spalte passt hier der Wasserstoff zunächst mal gar nicht. Für die Chemiker sieht das ganz anders aus. In chemischen Verbindungen ersetzt der Wasserstoff sehr häufig ein Element aus der ersten Spalte, ein Alkalimetall. Es gibt aber auch Verbindungen, man nennt

sie dann Hydride, da werden Halogenatome durch Wasserstoff ersetzt. So passt der Wasserstoff zu beiden Spalten!
Ähnlich ist das in den nächsten beiden Zeilen mit den Elementen Beryllium (Be) und Magnesium (Mg). Die Farbe markiert hier die Kristallstruktur. Danach gehören Be und Mg zu den Elementen Zn und Cd, in ihrer Chemie dagegen eher zu den Erdalkalimetalle Ca und Sr, die aber bei Normalbedingungen anders kristallisieren.
Damit sind wir schon mitten in diesem Bild angelangt!
Fällt euch auch auf, dass blau für hP2 hier in dem mittleren Bereich bei den Metallen besonders häufig auftritt. Auch rot für cF4 kommt häufig vor. Viele "normale" Metalle kristallisieren eben in dichtesten Kugelpackungen. Im Bild der harten Kugeln wären hier die Alkalimetalle (erste Spalte) und einige Übergangsmetalle unten in der Mitte mit ihrer sandbraun markierten cI2-Struktur wohl weniger dicht gepackt. Aber ihr wisst ja schon, Atome sind keine harten Kugeln!
Marie: Helen, siehst du, dass dieses Bild rechts vor den Gasen im Bereich der Halb- und Nichtmetalle besonders bunt ist. Hier tauchen viel besondere Strukturen auf. Bei Kohlenstoff (C) entspricht das blaue Muster der Graphitstruktur. Der Diamant ist ja bei Kohlenstoff erst die Hochdruck-Form. Bei Silizium (Si) und Germanium (Ge) ist diese Diamantstruktur dagegen schon bei Normaldruck die stabile Form.
Der Alchemist: Ich merke gerade, hier habe ich ein schönes Beispiel, um euch die Denkweise der Wissenschaftler zu erläutern!
Sie fragen immer nach ***was***, ***wie*** und ***warum***! (Fast wie die kleinen Kinder!) ***Was*** finden wir in der Natur? ***Wie*** sieht das aus? Oder ***wie*** komme ich dahin? Und schließlich auch, ***warum*** ist das denn so? Das ***Was*** sind hier die Elemente. Das ***Wie*** ist einerseits die Anordnung der Elemente im Periodensystem, andererseits die jeweilige Kristallstruktur.

Das ***Warum*** ist hier schon schwieriger. Dazu muss man eigentlich den Aufbau der Atome mit ihrer Schalenstruktur genauer kennen. Das hebe ich mir für später auf! Ein paar einfache Ideen zum *Warum* für die verschiedenen Kristallstrukturen kann ich euch hier aber schon erläutern: Bei den Metallen sind die äußeren Elektronen recht frei beweglich, fast wie eine Flüssigkeit oder ein Gas. Man spricht daher oft auch von einem Elektronengas. Der Rumpf der Atome hat dabei meist vollgefüllte Elektronenschalen ähnlich wie bei den Edelgasen, und solche vollgefüllten Schalen erscheinen dann recht kugelförmig. Wenn jetzt das Elektronengas nur enge Zwischenräume zwischen Kugeln füllt, dann kann auch eine dichteste Packung dieser Kugeln günstig sein. In diesem Bild erwarten wir hier hP2- und cF4-Strukturen.

Marie: Ja, das sieht man deutlich in der Bildmitte. Aber was bestimmt den Unterschied zwischen diesen beiden Strukturen?

Der Alchemist: Das ist nicht ganz so einfach zu beantworten. Da braucht man schon genaue Rechnungen für die Verteilung des Elektronengases zwischen den Atomrümpfen. Man spricht dann von Berechnungen der Elektronenstruktur, die heute mit aufwendigen Computer-Programmen von den Spezialisten durchgeführt werden und dann sehr zuverlässige Ergebnisse liefern.

Marie: O.K. Aber wie verstehst du hier die offene cI2-Struktur, die vor allem bei den Alkalimetallen auftritt?

Der Alchemist: Ja, wenn wir uns später die Atomradien ansehen, dann werdet ihr bemerken, dass bei den Alkalimetallen das äußerste einzelne Elektron im Verhältnis zur inneren abgeschlossenen Schale doch sehr viel Raum einnimmt. Das gibt dann bei den Kristallstrukturen auch sehr viel Raum für die freien Elektronen des Elektronengases, in dem dann die recht kleinen Atomrümpfe eingebettet sind. Die Packungsdichte der Kugelrümpfe ist dann nicht mehr so wichtig, wichtiger ist hier die genaue Elektronenstruktur.

Ihr merkt schon, hier kommen wir in einen Bereich, der heute selbst noch für Spezialisten besonders interessant ist! Das wird noch deutlicher, wenn wir uns auf unserer Reise durch die Welt der hohen Drücke die vielfältigen Phasenumwandlungen und ungewöhnlichen Strukturen genauer ansehen. Doch jetzt wollen wir ja erst mal das *Was* und *Wie* erkunden, bevor wir noch weitere *Warum*-Fragen klären.

Dafür möchte ich unser Wörterbuch der Kristallstrukturen noch etwas erweitern, und für die neuen Kristallstrukturen brauchen unsere Landkarten auch noch einige neue Farbmuster. Die nächste Abbildung 32 zeigt euch so eine Art Schlüssel für die Strukturen der Elemente in weiten Druck- und Temperaturbereichen. In diesem Schlüssel werden wieder die Abkürzungen von oben verwendet. Es kommen aber noch einige dazu, vor allem solche für Einheitszellen mit mehreren Atomen.

So seht ihr in der obersten Zeile alle Pearson-Symbole für die verschiedenen kubischen Strukturen der Elemente. Darunter folgen die Symbole für tetragonale (t), orthorhombische (o), monokline (m), trikline (mit a für anorthisch) und hexagonale (h) Strukturen.

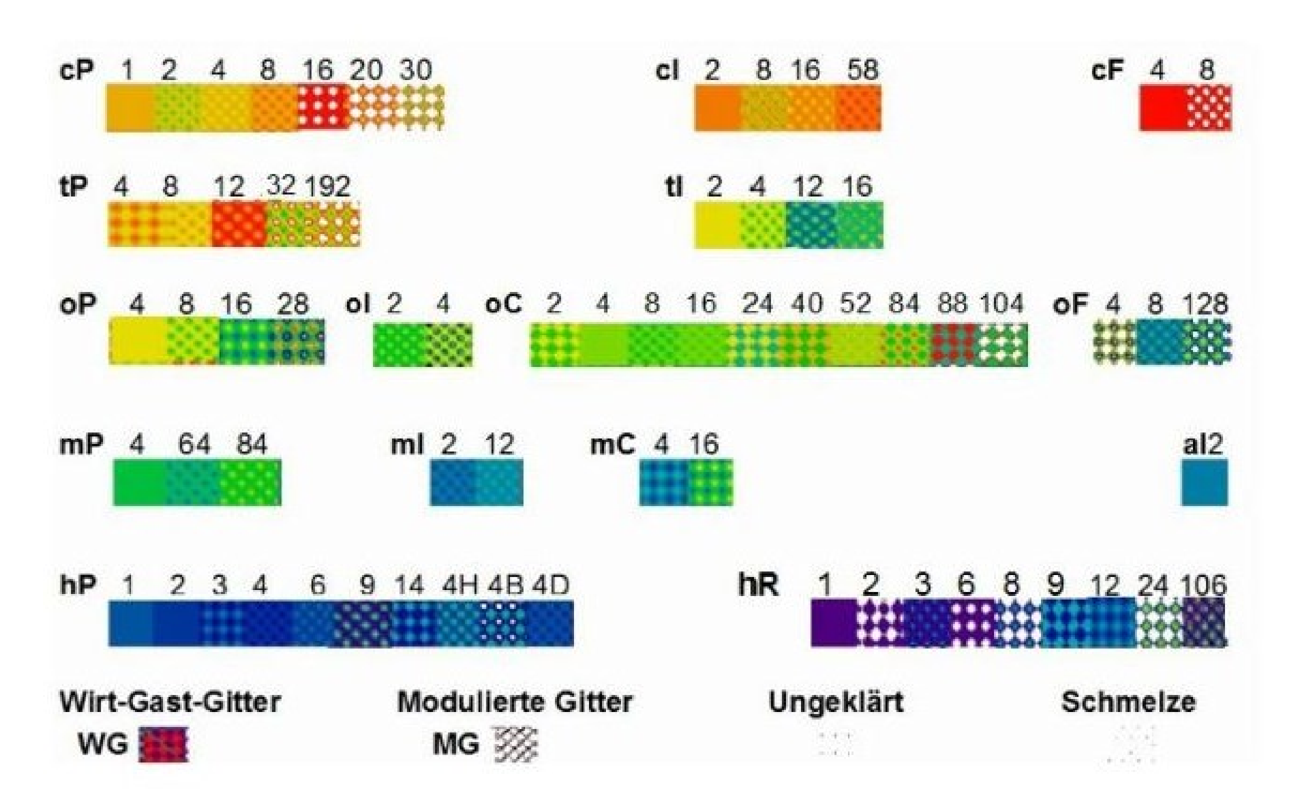


Abbildung 32: Kristallstruktur-Prototypen der Elemente mit den für die Phasendiagramme gewählten Farbmustern

Ganz unten werden „Wirt-Gast-Gitter“ und „wellige Gitter“ erwähnt, die gerade in letzter Zeit als ungewöhnliche Hochdruck-Strukturen mehrfach entdeckt wurden. Die Abbildung 28 hat bei Rb-IV schon mal gezeigt, wie solche Wirt-Gast-Gitter aussehen können. Da gibt es einmal ein stabiles Gittergerüst aus blauen Kugeln mit roten Verbindungslinien. Das ist das Wirt-Gitter. Dieser Wirt nimmt nun noch einige Gast-Atome, die gelben Kugeln, in offenen Kanälen auf. Das Besondere ist jetzt aber, dass die Abstände der Gast-Atome zueinander gar nicht mit Schicht-Abständen der Wirt-Gitter übereinstimmen müssen, so als hätte man hier zwei ganz verschiedene Gitter ineinander geschoben. Die vielen verschiedenen Wirt-Gast-Gittertypen bezeichne ich der Einfachheit halber hier alle mit WG.
Der andere neue Typ, die wellig-modulierten Gitter, sehen so aus, als wäre hier eine über das Gitter laufende Welle einfach

eingefroren, wobei auch hier die Wellenlänge keineswegs mit den Gitterabständen übereinstimmen muss. Die verschiedenen "modulierten Gitter" bezeichne ich kurz mit MG. Ohne Druck werden diese Gittertypen bei den Elementen kaum beobachtet.

Das sind auch ganz besondere Strukturen, die sofort zu der Frage führen: Wie kommt es zu solchen Gittermodulationen? Ihr seht, es gibt noch einige Fragen, die ich erst später beantworten kann! Jetzt wird es höchste Zeit für eine erste Landerkundung in dieser Welt der hohen Drücke!

Vom Diamant zum Blei

Das bekannteste Beispiel für ein Element, das in verschiedenen Erscheinungsformen, in verschiedenen Modifikationen, vorkommt, liefert wohl das Element Kohlenstoff (C). Neben der normalen Kohle kennst du doch auch Graphit und Diamant! Dabei ist die normale Kohle kein reiner Kohlenstoff, sondern ein Naturgestein, das neben reinem Graphit noch einigen anderen Dreck enthält. Die schönsten Diamanten sind aber genauso reiner Kohlenstoff wie eben reiner Graphit! Kohlenstoff hat also verschiedene Erscheinungsformen mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften.

Reiner Graphit kristallisiert in einer hexagonalen Struktur mit vier verschiedenen Schichten übereinander, also in einer hP4-Struktur. In dieser Struktur sind die welligen Kohlenstoffschichten nur recht schwach miteinander verbunden. Dadurch wirkt Graphit wie ein Schmiermittel und auch als gutes, schwarzes Füllmaterial in Bleistiftminen. Der normale Diamant ist dagegen extrem hart und ganz klar durchsichtig. Leichte Farben bekommen Diamanten in der Natur oder auch bei modernen Diamantsynthesen erst durch ganz geringe Verunreinigung mit anderen Elementen.

Helen: Wie geht das hier, dass ein chemisches Element so unterschiedliche Eigenschaften zeigt?

Der Alchemist: Ja, im Graphit sind die Kohlenstoff-Atome ganz anders als im Diamant gebunden. Schaut euch nochmal die Abbildung 30 mit den einfachen Kristallstrukturen an! In der cF8-Struktur von Diamant ist jedes Kohlenstoff-Atom durch starke Bindungen jeweils genau an 4 Nachbar-Atome angekoppelt, während bei Graphit, ähnlich wie bei der einfach-hexagonalen hP1-Struktur nur schwache Bindungen den Zusammenhalt zwischen den Schichten vermitteln. Aber Achtung! Wenn man die Summe aller Bindungen in den beiden Strukturen genau vergleicht, findet man, dass die

entsprechende Bindungsenergie bei normalem Druck für Graphit doch größer ist als für Diamant. Graphit ist hier ja stabiler ist als der Diamant!

Marie: Davon merkt man aber doch normalerweise gar nichts! Heißt es nicht immer: *Diamonds are forever*!

Der Alchemist: Wenn du einen Diamanten einfach in Luft ganz hoch erhitzt, dann wird er dir verbrennen. Wenn du ihn mit einem Edelgas schützt, verbrennt er nicht, aber er wandelt sich bei etwa 4000°C in Graphit um statt zu schmelzen! Umgekehrt kann man bei hohen Temperaturen und einem Druck von etwa 10 GPa Graphit direkt in Diamant umwandeln. Beim Abkühlen bleibt dann die Diamantstruktur erhalten. Du weißt ja, dass heute in der Industrie und selbst von Hobby-Handwerkern viele Diamantwerkzeuge verwendet werden. Die Diamanten dieser Werkzeuge sind heute meist keine natürlichen Diamanten mehr sondern künstlich unter hohem Druck in großen Industrieanlagen aus Graphit synthetisiert. Da 10 GPa und 4000°C für industrielle Produktion doch recht extreme Bedingungen wären, hat man bei der Entwicklung dieses Produktionsprozesses lange herum experimentiert und schließlich festgestellt, dass man auch schon bei etwa 5 GPa und 1500°C mit geeigneten Tricks sehr schöne Diamanten züchten kann.

Helen: Und was sind das für Tricks?

Der Alchemist: Nun, wenn man im Inneren der Hochdruck-Apparatur nicht nur die Graphit-Probe und eine Heizung einbaut sondern auch noch ein Metall-Plättchen aus Eisen, Nickel oder aus einer besser ausgesuchten Legierung, dann wird dieses Metall auch bei einem Druck von 5 GPa und etwa 1500°C im Gegensatz zu Diamant schon schmelzen. Wenn man dann die Heizung so formt, dass an der Seite mit der Graphit-Probe die Temperatur etwas höher ist als auf der anderen Seite des Metall-Plättchens, dann kann Graphit in dem geschmolzenen Metall auf der einen Seite aufgelöst werden und an der anderen, kälteren Seite können Diamanten aus der Schmelze heraus wachsen[We1971], [SC1971].

Chemiker würden sagen, die Metallschmelze wirkt bei dieser Diamantsynthese als Katalysator. (Viel Interessantes zu synthetischen Diamanten findet ihr auch unter "Synthetic Diamond" im englischen Wikipedia.)
Hier wollte ich euch nur erklären, dass man mit solchen Methoden die Grenzlinie zwischen den Bereichen von Graphit und Diamant genau erforscht hat. Das zeigt die Abbildung 33. Fällt euch an diesem Bild 33 etwas besonders auf?

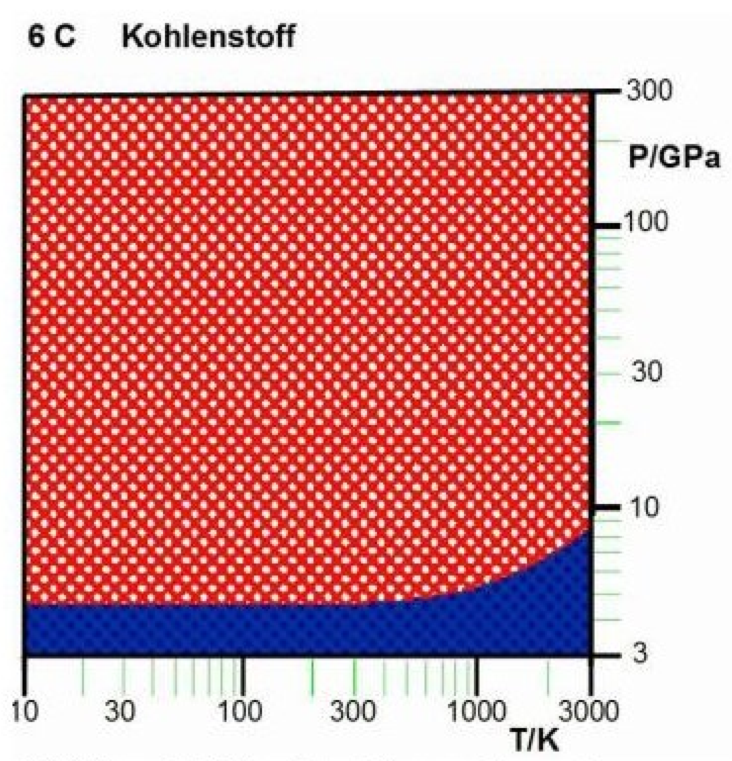


Abbildung 33: Vom Graphit zum Diamant

Die Beschriftung am Rand habe ich hier so gewählt, dass Druck nach oben und Temperatur nach rechts ansteigen, mit logarithmischen Maßstäben wie in früheren Bildern. Dabei ist der Temperaturbereich (10 bis 3000 K) gerade so gewählt, dass Zimmertemperatur (etwa 294 K) grob in der Mitte liegt, während der Druckbereich erst bei 3 GPa beginnt und dann bei 300 GPa endet. Ihr werdet sehen, dass unterhalb 3 GPa bei den Elementen nur wenige Phasenumwandlungen auftreten, und dass 300 GPa etwa die Grenze der heutigen

Messungen darstellt. Bei den normalerweise gasförmigen oder flüssigen Elementen werde ich auch niedrigere Druckbereiche in den entsprechenden Bildern zeigen. Mit diesen logarithmischen Maßstäben, die für jeden Faktor 10 in Druck und Temperatur jeweils die gleiche Breite zeigen, werden die Bilder übersichtlicher. Genau wie in einem Autoatlas werden die Landkarten hier auch möglichst im gleichen Maßstab abgebildet, damit ihr besser vergleichen könnt.
Ich sollte hier auch schon erwähnen, dass ich die Originallitterature für alle Phasenumwandlungen im Anhang 1 zusammengestellt habe und hier nicht immer einzeln aufführe, um den Text nicht mit Zitaten zu überlasten.
Marie: Mir fällt hier auch noch auf, das die Grenze zwischen blau (hP4-Graphit) und rotem Muster (cF4-Diamant) bei tiefen Temperaturen ganz flach verläuft.
Der Alchemist: Sehr gut bemerkt! Genau genommen ist diese Grenze hier gar nicht experimentell bestimmt, sondern nur eine sinnvolle Extrapolation. Unterhalb 2000 K kann man Graphit und Diamant beliebig lange nebeneinander liegen lassen, ohne dass eine Phasenumwandlung in der einen oder anderen Probe auftritt[Bu1996]. Solche Bereiche, in denen zwei Phasen des gleichen Stoffes auftreten und ohne Katalysator, also ohne besondere Tricks, auch einfach keine Umwandlungen stattfinden, bezeichnet man als "Bereiche der Indifferenz". Da aber die wirklich stabile Probe eine stärkere Bindungsenergie als die nicht so stabile Probe besitzen muss, bezeichnet man die weniger stabile Probe dabei als metastabil.
Vielleicht kann ich euch dieses Problem der Metastabilität an einem Beispiel klar machen: Wenn ihr einige Kugeln in einen kleinen Deckel mit einem flachen Rand legt und dann diesen Deckel neigt, so wie in der Abbildung 34, dann fallen die Kugeln erst heraus, wenn die Schieflage zu groß wird oder wenn ihr anfangt, den Deckel leicht zu schütteln.



Abbildung 34: Metastabile Lage von Kugeln in einem Deckel

Die Stärke des Schüttelns entspricht bei den Kristallen der Temperatur. Wenn die Temperatur zu hoch wird, bricht die metastabile Phase zusammen. Wenn die Schräglage größer wird, genügt dabei auch schon ein leichteres Schütteln und alle Kugeln rollen fort. Solche Probleme der Indifferenz bei Phasenumwandlung werden sehr häufig beobachtet, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Meist ist die Metastabilität jedoch nicht so ausgeprägt wie gerade hier bei Diamant. In der Technik, zum Beispiel bei der Herstellung verschiedener Eisen-Legierungen, wird diese Metastabilität auch vielfach genutzt, um optimale Eigenschaften der Legierungen einzustellen. Dies geschieht dort meist durch schnelles Abkühlen der Proben. Die Fachleute reden dann von Abschrecken oder Quenchen.
Man muss also bei der Bestimmung von Phasengrenzen schon vorsichtig sein. Oft ist das aber gerade bei Hochdruck-Experimenten nicht ganz so einfach. Man möchte durch zu viele Spielereien nicht immer wieder Diamant-Stempel zerstören. Stellt euch mal vor, dass man bei Anträgen auf Gelder für die Forschung den Geldgebern auch noch klar machen muss, dass hier die Diamanten nur Verbrauchsmaterial sind!
Doch zurück zur Kohlenstoff-Familie! Die nächsten zwei Mitglieder der Kohlenstoff-Familie, Silizium (Si) und

Germanium (Ge), kristallisieren bei Normalbedingungen schon beide in der cF8-Diamant-Struktur. Hier wird die Welt bei hohen Drücken dann aber schon recht bunt!
Bei niedrigen Drücken bis hin zu etwa 10 GPa seht ihr im Bild 35 in beiden Fällen die Felder für cF8-Diamant-Stuktur, wobei die Schmelzkurven so ungewöhnlich wie bei Eis-I mit zunehmendem Druck zu niedrigeren Temperaturen hin absinken. Die Schmelze ist hier wie in allen späteren Bildern nur mit leichten blauen Punkten von den weißen Flächen unterschieden, die unerforschtes Land darstellen. In alten Landkarten nannte man solche Bereiche auch "weiße Flecken“ oder terra incognita.
Seht ihr wie groß hier die "weißen Flächen" noch sind?

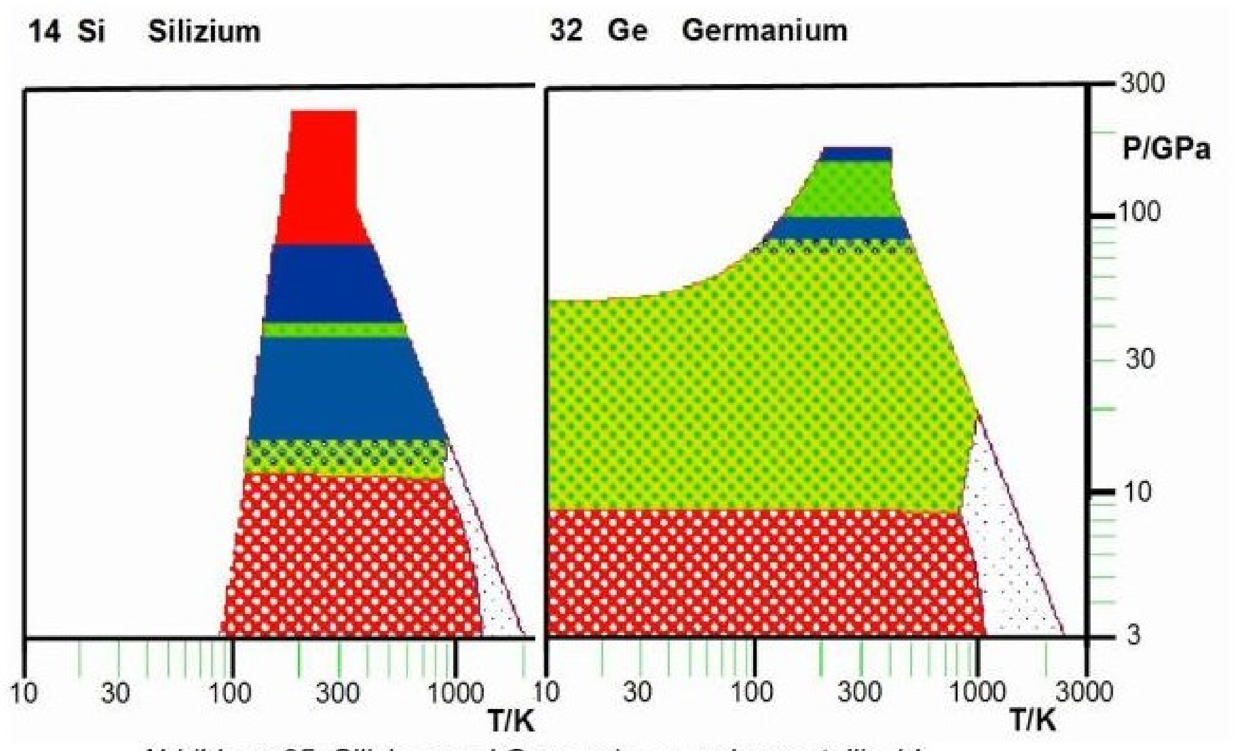


Abbildung 35: Silizium und Germanium werden metallisch!

Meist ist die Landschaft in der Welt der hohen Drücke nur in der Nähe von Zimmertemperatur genau erforscht. Der heute zugängliche Druckbereich bis etwa 300 GPa ist dabei auch nur in wenigen Fällen voll erforscht!

Oberhalb 10 GPa wird es in beiden Bildern bunter. Die Schmelzkurve steigt hier jetzt wieder ganz normal an. Die erste neue Phase besitzt in beiden Fällen die tetragonale β-Zinn-Struktur (tI4). Doch damit hört die schöne Vergleichbarkeit der beiden Elemente hier erst mal auf, denn bei Silizium folgen rasch hintereinander Umwandlungen von tI4 nach oI4 nach hP1 nach oC16 nach hP2 und cF4. Wenn man genau hinsieht, erkennt man aber die gleiche Folge von Umwandlungen auch bei Germanium, nur der Bereich von tI4 ist hier viel breiter und oben fehlt noch cF4. Bei hohen Temperaturen ist hier auch noch Vieles fraglich. Sind alle Phasen bis zum Schmelzen hin stabil? Und wie verläuft die Schmelzkurve in dem erweiterten Druckbereich?

Marie: Hast du mir nicht mal erzählt, dass eure Gruppe schon in den frühen 80er Jahren eine besondere Technik entwickelt hatte, die mit den damals üblichen Röntgen-Röhren auch von den winzigen polykristallinen Proben der Diamant-Stempel-Zellen brauchbare Röntgen-Aufnahmen lieferte, aber wohl noch nicht von der Qualität wie bei der schönen Aufnahme oben von Rb-IV, aber immerhin so gut, dass man die Struktur neuer unbekannter Phasen analysieren konnte. Neben einigen Metallen habt ihr mit dieser neuen Technik eben auch die Elemente Silizium und Germanium untersucht, da ältere elektrischen Messungen schon gezeigt hatten, dass es hier im Bereich von 10 GPa Phasenumwandlungen aus der bekannten halbleitenden Diamantstruktur in neue metallische Phasen geben sollte. Nur die Struktur dieser Phasen war noch nicht bekannt. Ihr hattet Glück, die Röntgen-Beugungsbilder der ersten Hochdruckphase dieser beiden Elemente waren einfach genug, um den Strukturtyp dieser Phasen als tI4-β-Zinn-Struktur zu erkennen.

Helen, fällt dir hier auf, dass dieser Name schon auf das nächst schwerere Element in dieser Familie verweist?

Helen: Ja, und was soll ich damit anfangen?

Marie: Nun, diese Beobachtung war für die Fachleute doch sehr interessant. Damit war ein weiterer struktureller Zusammenhang bei den Hochdruckphasen der Elemente dieser Familie nachgewiesen und damit begann auch ein gewisses Wettrennen um Prioritäten bei der Aufklärung der weiteren Hochdruckphasen!
Der Alchemist: Doch jetzt zum Zinn (Sn)!
Die Reihenfolge α-β-γ erinnert doch an Sauerstoff!
Das ist so eine Reihenfolge, die man gerne noch verwendet, um bei normalem Druck und steigender Temperatur die einzelnen Phasen zu bezeichnen. Bei Eisen werdet ihr diese Bezeichnungen wieder finden. Ja und bei Zinn bezeichnet β-Zinn genau das metallische Zinn, das ihr vom Zinn-Gießen an Silvester doch gut kennt. Das ist dann wohl eine "Hochtemperatur-Struktur".
Helen: Dann gibt es auch ein α-Zinn?
Der Alchemist: Ja heute kennt das kaum noch jemand, nur in so manchen alten Büchern gibt es noch Berichte über diese Zinnpest.
Helen: Was soll denn das? Hat eine Pest mal Zinn erfasst?
Der Alchemist: So richtig krank wird Zinn natürlich nicht, aber es wirkte auf die Soldaten bei Napoleons Russlandfeldzug schon wie eine Pest, als in der Kälte damals der Reihe nach die Zinnknöpfe der Uniformen zerbröselten. Auch manche Orgelpfeifen in kalten Kirchen sollen durch diese Zinnpest einfach zerfallen sein, und bei der Südpolexpedition von Robert F. Scott sind wohl auch an den Treibstofftanks die Lötstellen durch Zinnpest undicht geworden, was schließlich zu katastrophalen Treibstoffverlusten führte.
Zinnpest war damals wohl ein technisches Problem, das bei besonders reinem Zinn auftrat, weil man noch nicht genügend Wissen über das Phasendiagramm von Zinn und Zinnlegierungen besaß. Heute weiß man, dass α-Zinn die Diamant-Struktur besitzt und unterhalb von 13,2°C bei reinem Zinn die stabile Phase ist. Ähnlich wie bei Diamant

gibt es aber auch hier weite Bereiche der Metastabilität, die das „krankhafte" Verhalten von Zinn erklären. Mit dieser Diamant-Struktur passt Zinn ja gut zu seinen leichteren Geschwistern, doch hier im nächsten Bild 36 liegt diese Niederdruck-Phase (α-Zinn) unterhalb der Bildgrenze von 3 GPa. Ihr braucht hier gar nicht erst danach zu suchen! Mit seinen nächsten Hochdruckphasen, erst tI2 dann cI2, geht Zinn ganz eigene Wege.

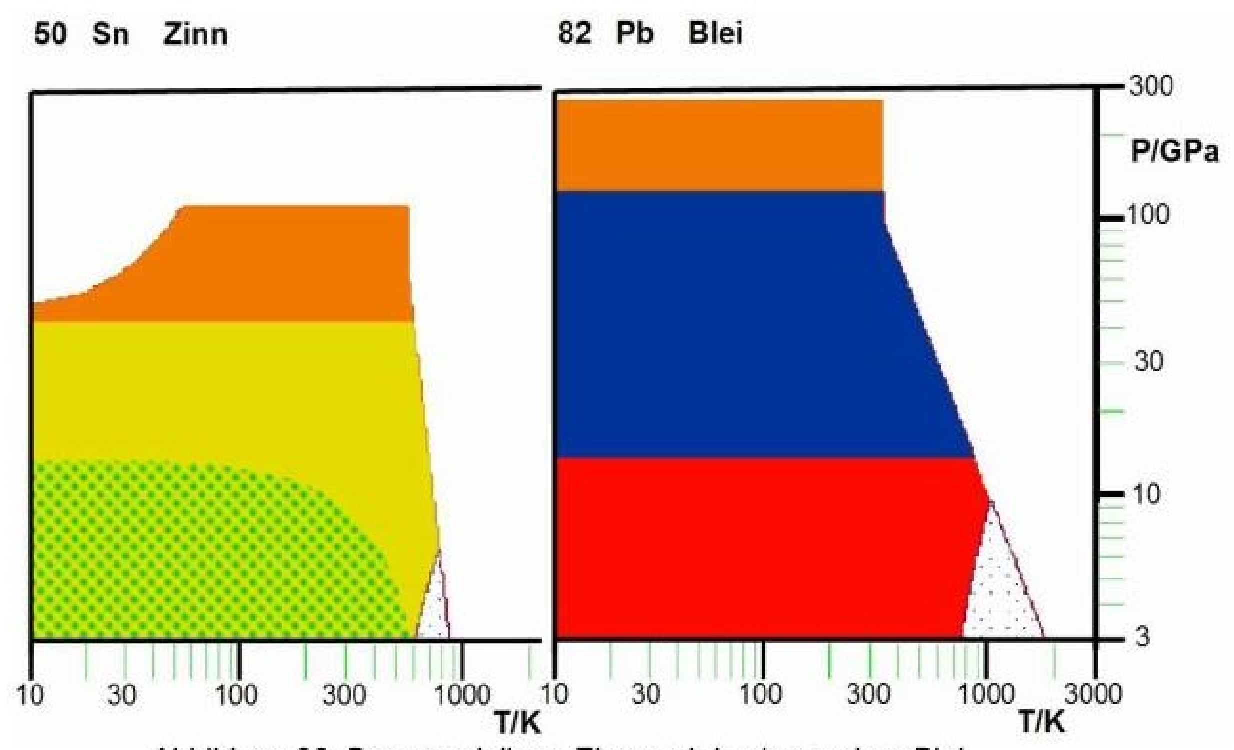


Abbildung 36: Das wandelbare Zinn und das besondere Blei

Marie: Und Blei (Pb) daneben spielt hier wohl auch so seine Extrawurst?

Der Alchemist: Du hast schon recht. Die Folge der Strukturen hier bei Blei von cF4 nach hP2 nach cI2 erscheint zunächst schon merkwürdig. Die beiden ersten Phasen entsprechen ja noch dichtesten Kugelpackungen, wie man sie wohl für einfache Metalle gern erwartet. Doch warum wechselt cF4 nach hP2? Und warum taucht dann bei höherem Druck die scheinbar offenere cI2-Struktur auf?

Auf diese Fragen kann auch ich euch keine einfachen Antworten geben. Das können nur die Theoretiker mit ihren ausgeklügelten Modellrechnungen! Aber das ist gerade der Reiz an diesen experimentellen Ergebnissen, dass man sie hier benutzen kann, um mal zu überprüfen, ob all die Annahmen der Theoretiker in ihren Modellen auch zu den richtigen Ergebnissen führen.
Wie oft bei einer Reise kann man viele Fragen erst klären, wenn man die größeren Zusammenhänge erkundet hat. Ein paar Besonderheiten werden aber doch schon deutlich, wenn man die Phasendiagramme aller Mitglieder einer Gruppe mal miteinander vergleicht. Für diesen Vergleich innerhalb der Kohlenstoffgruppe sind in Bild 37 einige Ausschnitte aus den oben gezeigten Phasendiagrammen so nebeneinander gelegt, dass gleiche Strukturen sich möglichst auf gleicher Höhe befinden.

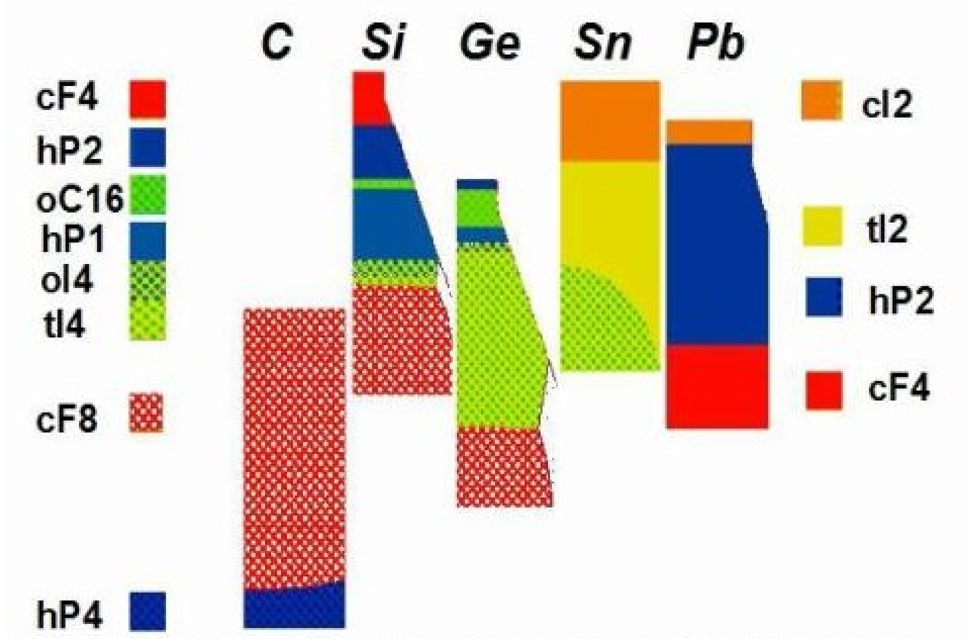


Abbildung 37: Die Kristallstrukturen der Kohlenstoffgruppe mit ihren Stabilitätsfeldern in den untersuchten Druckbereichen von 3 bis 300 GPa, zum besseren Vergleich gegeneinander verschoben.

Links und rechts außen seht ihr noch mal die Struktursymbole der verschiedenen Phasen, die hier

auftreten, zusammen mit den entsprechenden Farbmustern. Da muss man manchmal schon genau hinschauen, um die Unterschiede der Muster zwischen hP1, hP2 und hP4 gleich zu erkennen. Doch hP4 gibt es hier nur bei Kohlenstoff (C). Die cF8-Diamant-Struktur und auch die tI4-β-Zinn-Struktur taucht jeweils hier viermal auf. Da hier wie oben die Druckbereiche alle erst bei 3 GPa beginnen, ist von dem α-Zinn mit seiner Diamantstruktur bei Zinn (Sn) nichts mehr zu sehen.

Prüft man hier eine alte Regel, nach der Hochdruckstrukturen von leichteren Elementen einer Familie oft mit den Niederdruckstrukturen der schweren Elemente dieser Familie übereinstimmen, dann sieht man, dass diese Regel hier nur selten zutrifft. Nach dieser Regel würde man erwarten, dass Diamant bei höherem Druck in eine metallische tI4-β-Zinn-Struktur übergeht. Theoretiker schlagen da aber andere Strukturen vor. Bei Germanium sollte danach bei höherem Druck noch eine cF4-Phase auftreten. Hier muss man also weiter suchen! Bei Zinn erkennt man, dass diese Regel kaum noch gilt. Die letzte dort beobachtete Phase (cI2) passt zu keiner der Strukturfolgen der leichteren Elemente dieser Gruppe. Auch Blei befolgt nicht diese Regel. Hier zeigt sich eher eine andere Regel, die besagt, dass diese Systematik von den schwersten Elementen einer Gruppe selten befolgt wird. In der Tat war die Kohlenstoff-Familie die erste Gruppe der Elemente, an der Strukturbestimmungen unter hohem Druck damals noch mit traditionellen Röntgenröhren und speziell entwickelten Registrierapparaturen[HM1982] durchgeführt wurden. Mit diesen Techniken konnte man auch nur einfache Strukturen aufklären. In der Zwischenzeit eröffneten wesentliche Fortschritte in der Erzeugung intensiver, extrem gebündelter Röntgen-Strahlung aber ganz neue Möglichkeiten. Als Nebenprodukt der Elementarteilchen-Physik wurde insbesondere am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg das HASYLAB gegründet, in dem Röntgen-Strahlung mit ganz besonderen

Eigenschaften von einem vorhandenen, großen Elektronen-Beschleuniger abgezweigt wurde. Während Röntgen-Strahlung normaler Röntgenröhren eher mit dem Licht einer Glühlampe zu vergleichen ist, entspricht diese Synchrotronstrahlung viel eher dem Licht eines Lasers, da man sie auch dicht gebündelt genau auf die winzige Probe in der Diamant-Stempel-Zelle fokussieren kann[GD1984]. Im Laufe der Zeit wurden neue riesige Beschleuniger nur zur Erzeugung dieser Synchrotronstrahlung gebaut, so auch von allen Europäern gemeinsam in Grenoble (Frankreich) die ESRF, die lange die stärkste Synchrotronstrahlungsquellen der Welt war, an der auch das schöne Röntgenbeugungsbild von Rb-IV (Abbildung 28) aufgenommen wurde. Dabei kam diesem Bild auch zugute, dass ähnlich wie bei Fotoapparaten auch für die Röntgenstrahlen neue digitale Registrierverfahren herangereift waren.

Ach, eine Bemerkung möchte ich hier noch anfügen. Die Phasendiagramme, so wie sie hier und im Folgenden gezeichnet sind, beruhen natürlich auf den Ergebnissen von vielen, über die Welt verteilten Arbeitsgruppen. Hinweise auf die Beiträge der einzelnen Gruppen mit genauen Literaturzitaten sind dafür im Anhang 1 zusammengestellt. Dort sind auch genauere Angaben über Umwandlungsdrücke bei Raumtemperatur zu finden.

Helen: Und geht die Reise jetzt mal weiter?

Wird Stickstoff ein Metall?

Der Alchemist: Der nächste Kontinent ist hier die V. Gruppe des Periodensystems, die Stickstoff-Gruppe. Den Stickstoff (N) kennt ihr aus der Luft. Knapp 80% der Luft ist Stickstoff, der Rest ist dann fast reiner Sauerstoff (O). Die gleiche Mischung findet ihr in frischer flüssiger Luft. Doch wenn flüssige Luft in einer offenen Thermoskanne langsam verdampft, bleibt schließlich nur noch flüssiger Sauerstoff übrig. Der Stickstoff verdampft ja schon bei -196°C (77,4 K), der Sauerstoff aber erst bei -183°C (90 K). Damit wird "alte" flüssige Luft auch recht gefährlich, da sich in ihr dann viele Stoffe leicht entzünden.
Doch kühlt man Stickstoff unter -210°C (63 K) ab, so wird er fest und kristallisiert in einer recht einfachen hexagonalen hP4-Struktur, die einer dichten Packung eiförmiger N_2-Moleküle entspricht. Bei noch tieferer Temperatur bilden die N_2-Moleküle ein andere, ganz besondere kubische cP8-Struktur. Damit ihr den Bereich dieser cP8-Phase im Phasendiagramm von Stickstoff in Bild 38 sehen könnt, beginnt hier der Druckbereich schon bei 0,3 GPa, worauf ihr bei einem Vergleich mit anderen Bildern achten müsst.

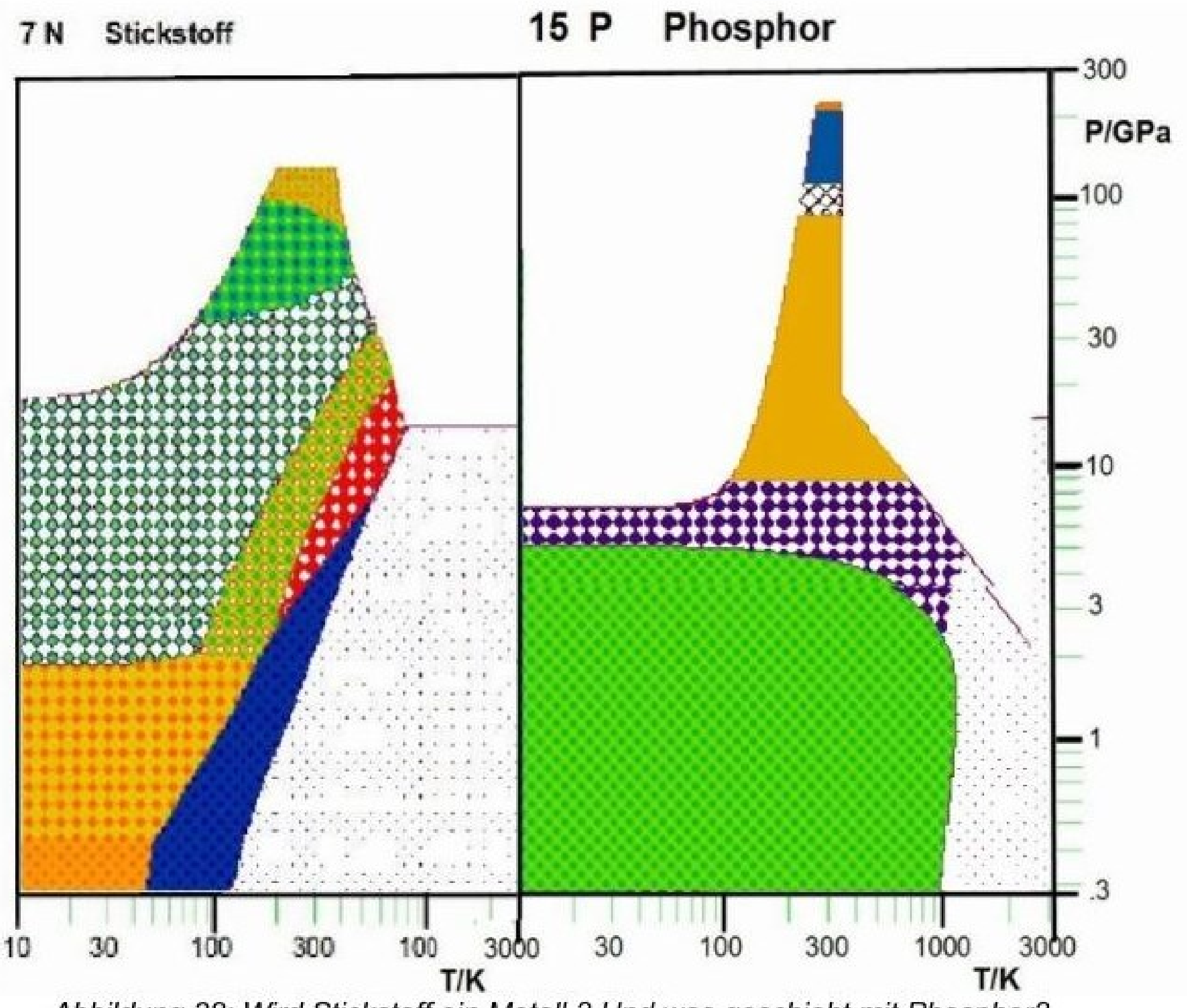


Abbildung 38: Wird Stickstoff ein Metall ? Und was geschieht mit Phosphor?

Wird flüssiger Stickstoff in einer Diamantstempel-Zelle bei Zimmertemperatur komprimiert, erreicht man gleich die hP4-Struktur. Danach wird diese Landschaft noch recht bunt! Da gibt es eine weitere Tieftemperaturphase mit tP4-Struktur. Bei Zimmertemperatur dagegen folgt auf die hexagonale hP4-Struktur zunächst eine kubische cP16-Struktur, dann tP32, dann hR24, dann oP16 und schließlich die besondere cI8-Struktur[GG2007]. Bei dieser Folge von Strukturen brechen die starken Bindungen der N_2-Moleküle nur langsam auf und bilden schließlich erst in der cI8-Struktur ein atomares, nichtmetallisches Gitter, bei dem jetzt die Abstände zu den drei nächsten Nachbarn alle gleich sind. Hier gibt es eine

gewisse Ähnlichkeit mit dem Übergang von Graphit zu Diamant. Auch dort gibt es in der Niederdruckstruktur, dem Graphit, noch unterschiedliche Abstände zu den nächsten Nachbarn in der Schicht und senkrecht dazu. Erst im Diamant werden alle vier Bindungslängen gleich. Durch die andere Elektronenzahl beim Stickstoff sind es hier aber nur drei gleichwertige Bindungen.
Bei Phosphor (P), dem nächsten Element der Stickstoff-Gruppe, sieht alles völlig anders aus. Auch von den Regeln der Kohlenstoff-Gruppe merkt man hier sehr wenig. Schon gleich am Anfang startet Phosphor mit einer besonderen orthorhombischen oC8-Struktur, die aber bald in eine rhomboedrische hR2-Packung übergeht, mit typischen Eigenschaften eines Molekülkristalls. Doch dann folgt unerwartet eine Phase mit der recht offenen einfach-kubischen cP1-Struktur, die bei der Stapelung von Kugeln völlig instabil wäre. Ein Chemiker würde hier gleich sagen, dass diese Struktur nur auftreten kann, wenn zwischen den Atomen stark gerichtete Bindungen wirken mit festen Bindungswinkeln zu benachbarten Atomen.
Wenn ihr euch einen Würfel aus 12 Magnetstangen mit metallischen Kugeln an den Ecken zusammenbaut, dann müssten bei diesem Würfel die Stangen in den Ecken mit festen Winkeln verankert sein, damit der Würfel sich nicht wie ein Kartenstapel leicht schräg verformen lässt. Solche Bindungen, die feste Bindungswinkel zu den nächsten Nachbarn bilden, bezeichnen Chemiker als „kovalente Bindung“. Das beste Beispiel für diesen Bindungstyp lieferte bereits der Diamant, der ja auch trotz seiner offenen cF8-Struktur eine ganz besonders hohe Steifigkeit besitzt.
Nach dieser kovalenten cP1-Struktur tritt hier noch etwas ganz Besonderes auf. Die nächste Phase im Bereich um 100 GPa zeigt eine wellige Struktur, bei der ein normales oC8-Gitter wellig so verformt ist, dass die Deformation gar nicht zu dem Raster des oC8-Gitters passt. Fachleute sprechen von einer „Inkommensurabilität“ der Verformung oder von einem

inkommensurable "Modulierten-Gitter", das ich hier kurz als MG-Struktur bezeichne. Dabei ist schon bemerkenswert, dass ohne Druck solche modulierten Gitter bei Elementen kaum beobachtet werden!
Schließlich weicht diese Phase einer einfach-hexagonalen hP1-Struktur, die auch wieder nur durch gerichtete kovalente Bindungen ihre Stabilität erhält. Erst bei der letzten hier beobachteten Phase mit ihrer einfachen cI2-Struktur gelangt man schließlich in den Bereich typischer Metall-Strukturen. Nicht ganz so wild, doch ähnlich bunt ist das Verhalten auch bei den schweren Mitgliedern dieser Familie, Arsen (As), Antimon (Sb) und Wismut (Bi) in den Bildern 39 und 40.

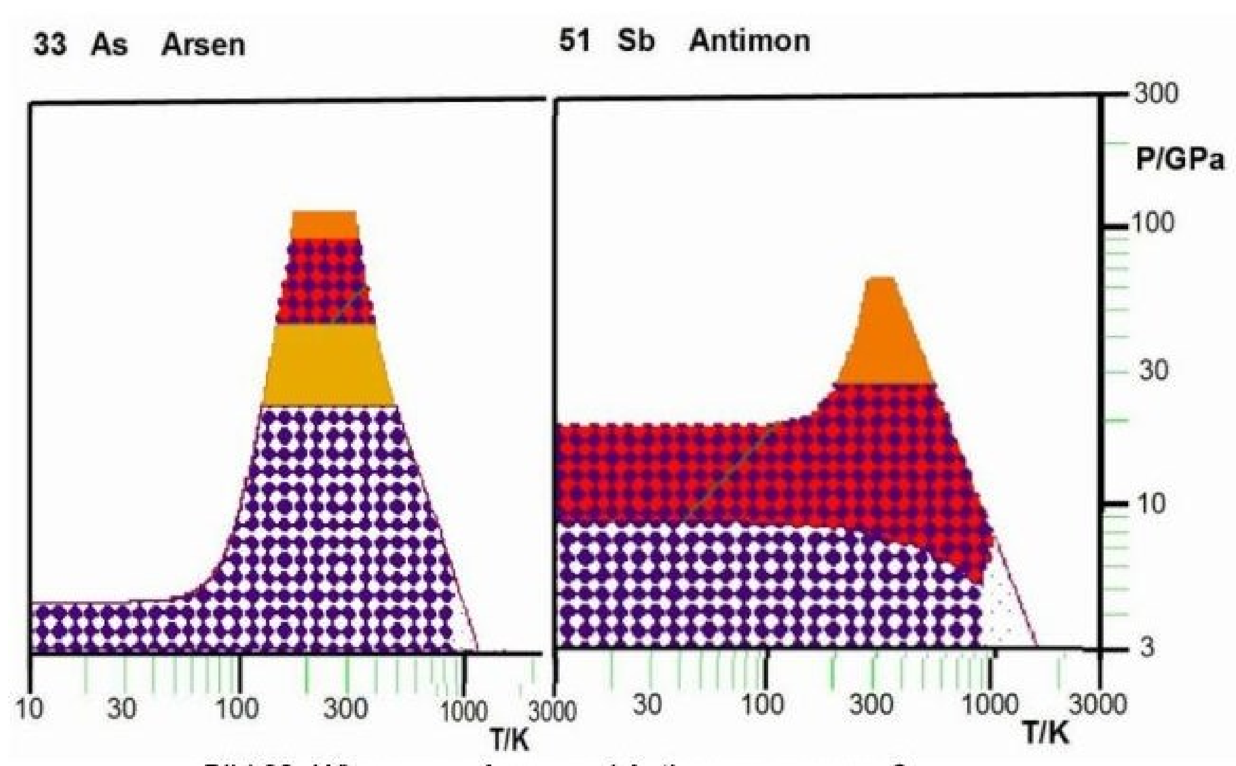


Bild 39: Wie passen Arsen und Antimon zusammen?

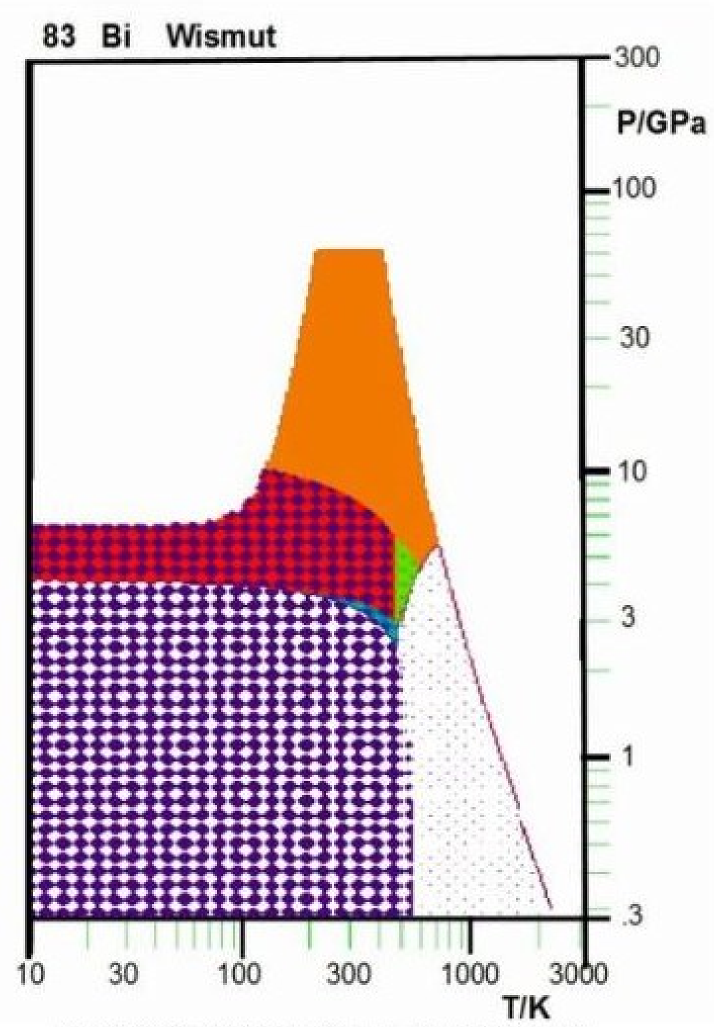


Abbildung 40: Das besondere Wismut

Hier bei Wismut habe ich den Druckbereich schon ab 0,3 GPa gezeigt, um eine ungewöhnliche Niederdruckstruktur unterhalb 3 GPa mit zu erfassen. In dieser Familie findet ihr wieder eine deutliche Systematik. In allen drei Fällen taucht bei hohen Drücken ein ungewöhnliches Wirt-Gast-Gitter auf, ähnlich wie es früher schon mal in der Abbildung 28 dargestellt war. Doch vorher kristallisieren diese Elemente alle in der hR2-Struktur, die häufig nach Arsen auch α-Arsen-Struktur genannt wird. Dann findet man bei Arsen ähnlich wie bei Phosphor die ungewöhnliche cP1-Struktur. Bei Antimon und Wismut fehlt diese Phase, dafür gibt es bei Wismut im Druckbereich zwischen 1 und 4 GPa eine

monokline mC4-Phase und oberhalb 500 K auch noch eine orthorhombische oC16-Struktur. Mit den dann folgenden kubischen cI2-Phasen gelangt man wieder in den Bereich einfacher Metall-Strukturen. Die Verschiebung der Phasenübergänge hin zu niedrigeren Drücken in der Reihenfolge As-Sb-Bi entspricht der alten Regel.
Der Überblick über die ganze Stickstoff-Familie im Bild 41 verdeutlicht nochmal, dass man bei Stickstoff mit seinem besonderen Phasendiagramm keinerlei Verwandtschaft mit den schwereren Elementen seiner Gruppe erkennen kann.

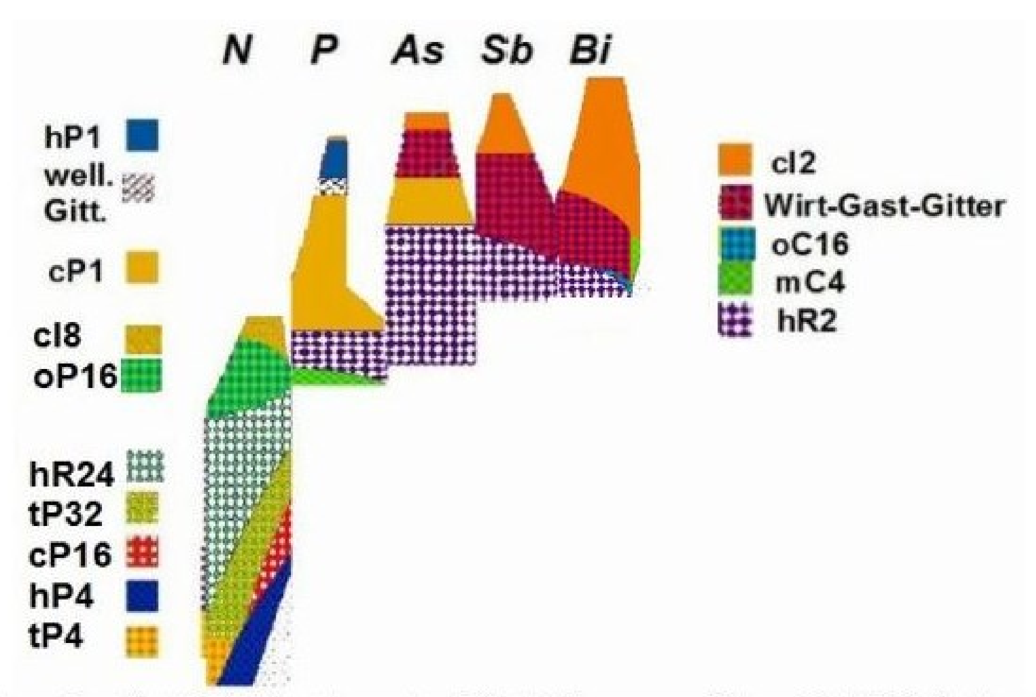


Abbildung 41: Die Kristallstrukturen der Stickstoffgruppe mit ihren Stabilitätsfeldern in den untersuchten Druckbereichen, hier ab 0,3 GPa bei N und sonst ab 3 GPa. Zum besseren Vergleich sind die einzelnen Bilder hier auch wieder gegeneinander verschoben.

Phosphor zeigt einige Ähnlichkeit mit Arsen. Die Wirt-Gast-Struktur fehlt zwar bei Phosphor, dafür taucht hier ein ungewöhnlich gewelltes Gitter auf, und man kann darüber spekulieren, ob hier bei höheren Drücken noch eine für einfache Metalle typische cI2-Struktur auftreten könnte.
Helen: Ich glaube, ich brauche jetzt erst mal eine Pause, um diese "Reiseerlebnisse" zu verdauen. Wir geht es dir, Marie?

Marie: Es ist für mich schon spannend, die vielen Ähnlichkeiten und Unterschiede im Verhalten der einzelnen Familienmitglieder hier zu sehen. Dann fällt mir aber gerade beim Phosphor (P) auch noch auf, dass hier fast nur die Gegend um Zimmertemperatur erforscht ist. Bei Wismut (Bi) traten zwei Strukturen nur in schmalen Temperaturbereichen auf. Muss man nicht gerade bei den ungewöhnlichen Strukturen damit rechnen, dass hier die Temperatur auch eine große Rolle spielt?

Der Alchemist: Sicher, die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Phasengrenzen ist hier kaum untersucht. Bei Wismut seht ihr, welche Überraschungen man erleben kann. Es ist auch gar nicht so einfach vorherzusagen, was bei sehr tiefen oder sehr hohen Temperaturen noch zu erwarten ist. Das ist dann mal wieder so ein Feld, in dem junge Forscher noch viel Neuland erkunden können, um auch den Theoretikern weiteres Material zu liefern, um ihre Modelle zu verbessern.

Für unsere Pause fällt mir aber noch eine Geschichte aus den 60er Jahren ein, als in den USA am *National Bureau of Standards* (NBS) die Diamant-Stempel-Technik entwickelt wurde. Es war schon ein besonderer Glücksfall, dass die Wissenschaftler am NBS vom Zoll konfiszierte Schmuggler-Diamanten kostenlos zur Verfügung gestellt bekamen. Der Zoll durfte nach amerikanischem Recht diese Diamanten nicht verkaufen. Wenn dann bei den Experimenten am NBS die Diamanten zersplitterten, war das für den Zoll nur eine gute Art, die Diamanten zu entsorgen. Für alle anderen Forschungsgruppen der Welt war dagegen in dieser Entwicklungsphase die Diamantbeschaffung ein größeres Problem. Verschiedene Formen der abgeflachten Diamantspitzen wurden ausprobiert, um den Druckbereich zu erweitern. Die Tafeln an den Spitzen wurden etwas abgeschrägt, um den Druck im Probenbereich zu steigern. Dadurch wurden die Proben zwar immer kleiner, aber gleichzeitig wurden ja mit der Synchrotronstrahlung neue

Techniken entwickelt, die für so winzige Proben besonders geeignet waren. Erst diese Fortschritte in der Technik haben gerade im letzten Jahrzehnt die hier erforschten Bereiche stark erweitert, was unsere weitere Reise viel bunter gestaltet.

Helen: Und was ist jetzt der nächste Kontinent?

Auf zur Sauerstoffgruppe!

Der Alchemist: Sauerstoff (O) als lebenswichtiger Bestandteil der Luft ist zunächst genau so ein zweiatomiges Molekül wie Stickstoff und ähnlich bunt ist auch sein Phasendiagramm. Auch hier beginnt das Bild 42 bereits bei 0,3 GPa, damit die Bereiche der Niederdruckphasen deutlicher sichtbar werden. Die α - β - γ - Phasenfolge, die in Bild 27 bei höherem Druck mit der ε-Phase ergänzt wurde, wird hier den neueren Ergebnissen entsprechend bei tiefen Temperaturen schon ab 4 GPa von der δ-Phase unterbrochen. Die Kristallstrukturen dieser α-β-γ-δ-ε-Folge sind: mC4, hR2, cP16, oF8, mC16.
Der alte α'-Bereich wird wegen seiner besonderen oF8-Struktur heute nur noch als δ-Phase bezeichnet, wobei neuere Neutronen-Beugungs-Experimente noch etwas Besonderes zeigen: Die Sauerstoff-Moleküle besitzen magnetische Eigenschaften wie Kompassnadeln, die sich gegenseitig so beeinflussen, dass mit steigender Temperatur hier drei verschiedene Ordnungsmuster auftreten. Wenn man ganz kritisch ist, muss man hier drei verschiedene δ-Phase unterscheiden[KS2010].
Diese Untersuchungen zeigen auch, dass in der δ-Phase die zweiatomigen Moleküle von Sauerstoff noch gut erhalten sind. Doch schon die dunkle Farbe der ε-Phase im Bild 26 weist darauf hin, dass sich hier mehrere Sauerstoffmoleküle enger zusammen lagern und, wie die Röntgenbeugung zeigt, in dieser Struktur kompakte würfelähnliche O_8-Einheiten bilden. Bei etwa 93 GPa wird diese Phase dann metallisch, allem Anschein nach ohne strukturelle Umwandlung[WD2009].
Der nächste Kandidat in dieser Gruppe direkt unter dem Sauerstoff ist jetzt der Schwefel.

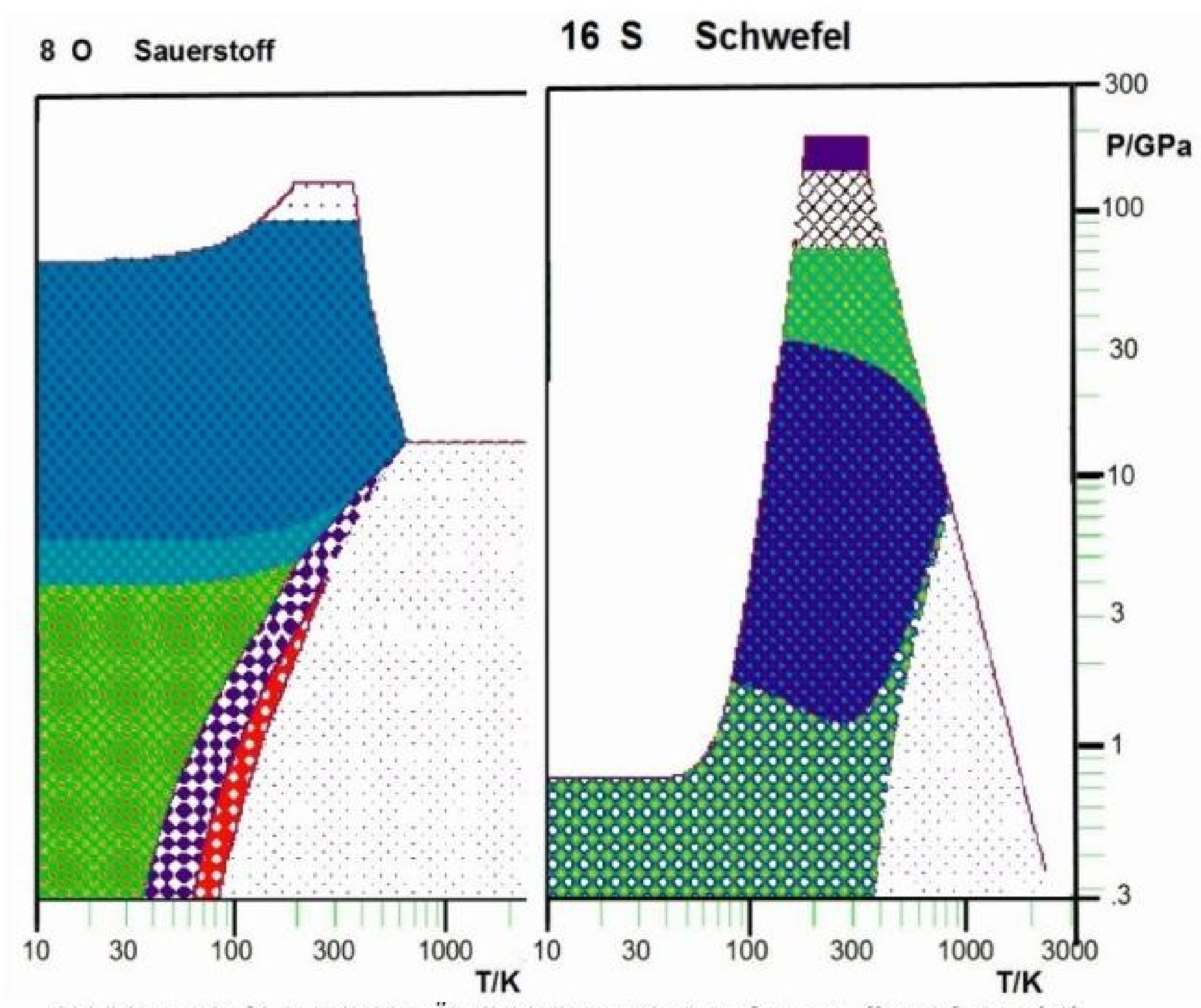


Abbildung 42: Siehst du hier Ähnlichkeiten zwischen Sauerstoff und Schwefel?

Marie: War nicht der Schwefel (S) schon für die Alchemisten ein besonderer Stoff? Beim Sublimieren, Schmelzen und dann beim schnellem Abkühlen erhält man doch schon Schwefel mit ganz unterschiedlichen Farben. Gibt es da nicht auch einen „plastischen“ Schwefel? Da können wir doch sicher auch ein besonderes Verhalten unter hohem Druck erwarten.

Der Alchemist: Ganz recht! Gerade bei niedrigem Druck zeigt Schwefel viele metastabile Modifikationen. In der Tat war es gar nicht so einfach, im Niederdruckbereich das Phasendiagramm für die wirklich stabilen Strukturen zu klären. Verwendet man bei diesen Untersuchungen Laser-

Licht, dann kann es vorkommen, dass schon alleine durch das Licht die Probe verändert wird. Verschiedene Ring- und Ketten-Strukturen sind für diese Polymorphie verantwortlich und erst bei Drücken über 40 GPa nehmen diese Metastabilitäten langsam ab[OD2010].
Allem Anschein nach ist bei Schwefel die komplizierte oF128-Struktur doch die stabilste Niederdruckstruktur, als Hochtemperatur-Phase kurz vor dem Schmelzen sogar noch bis 10 GPa. Bei niedrigeren Temperaturen gibt es hier einen weiten Bereich mit hexagonaler hP9-Struktur, in dem teils aber auch noch eine hR18-Struktur beobachtet wird. Mit ihren gewendelten Ketten ähnelt die hP9-Struktur stark der hP3-Struktur, die bei den einfachen Strukturen in der Abbildung 30 zu sehen war, und deren Prototyp als α-Selen-Struktur bei den nächsten, schwereren Elementen dieser Gruppe, bei Selen (Se) und Tellur (Te), schon bei Normaldruck beobachtet wird. Diese Kettenstruktur mit ihren deutlich ausgeprägten kovalenten Bindungen kann man bei Schwefel ab 30 GPa in der tI16-Struktur auch noch erkennen. Erst mit einer sehr niedrig-symmetrischen aI6-Phase tritt ab 85 GPa räumliche Vernetzung auf, die dann ab 95 GPa zu einer modulierten MG-Struktur führt. Oberhalb von 155 GPa beobachtet man schließlich eine metallische Phase mit einfacher hR1-Struktur, die als β-Po-Typ bei dem metallischen, radioaktiven und schwersten Element dieser Familie, dem Polonium (Po), schon bei Normaldruck als Hochtemperaturphase bekannt war.
Marie: Jetzt hast du ja bei einigen Phasen von Schwefel schon ein paarmal auf Ähnlichkeiten mit schwereren Mitglieder dieser Familie hingewiesen. Da wird es doch wohl Zeit, dass du uns das genauer zeigst!

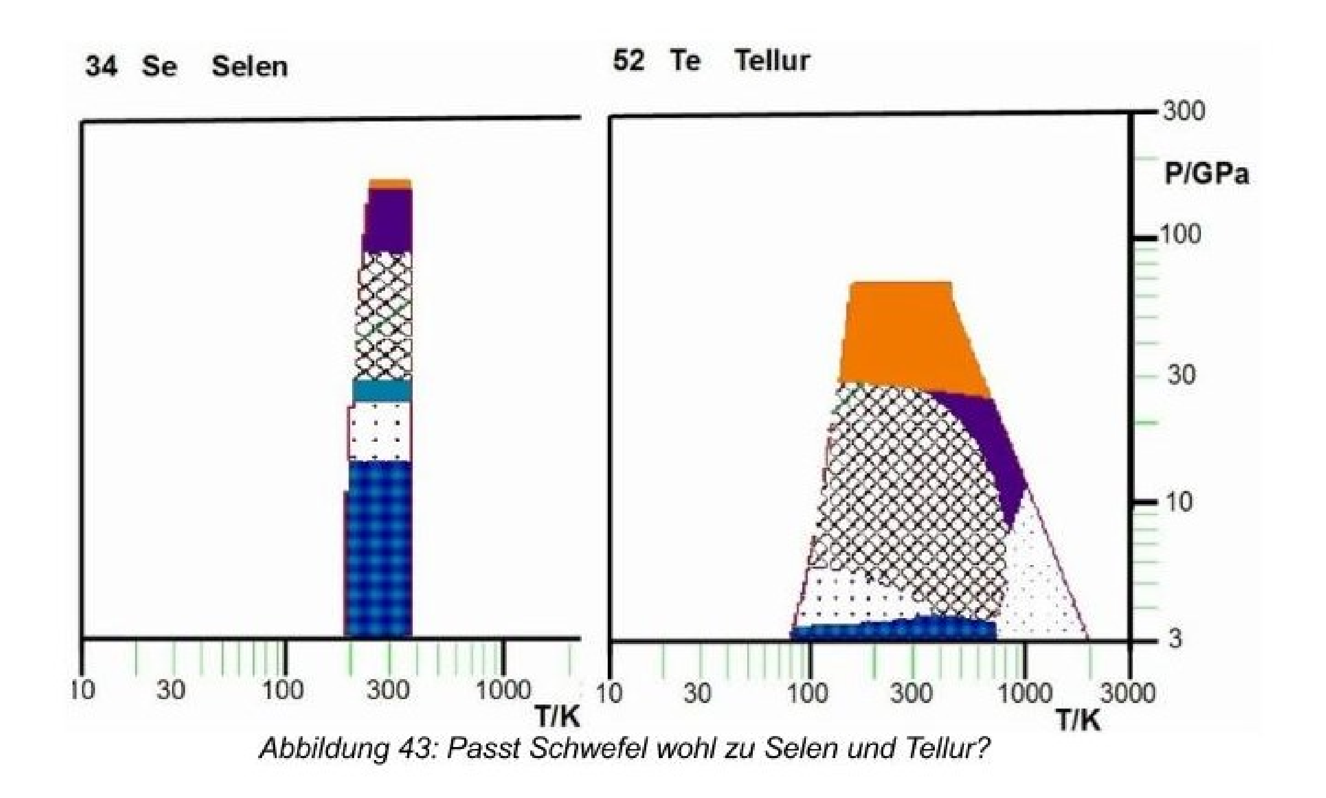


Abbildung 43: Passt Schwefel wohl zu Selen und Tellur?

Der Alchemist: Dass Selen und Tellur bei Normaldruck in der hP3-α-Selen-Struktur kristallisieren, habe ich ja schon erwähnt. In beiden Fällen folgen dann ähnlich wie bei Schwefel dicht aufeinander Phasen mit hP9- und aI6-Struktur, wobei die hP9-Struktur hier wohl noch nicht ganz eindeutig bestätigt ist[OD2010]. In dem Bild 43 ist dieser Bereich daher noch als "ungeklärte Struktur" mit einem dünnen quadratischen Punktemuster gekennzeichnet. Anschließend folgen in beiden Fällen wieder die modulierte MG- und die hR1-Struktur. Metallische Eigenschaften treten schon mit dem Übergang in die aI6-Struktur auf. Darüber hinaus gibt es bei Selen und Tellur auch noch eine weitere Phase mit cI2-Strukur, die wieder typisch für einfache Metalle ist. Bei dem direkten Vergleich im Bild 44 seht ihr noch deutlicher die große Ähnlichkeit in dem Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur unter Druck, wobei auch die frühere Regel hier deutlich sichtbar wird: Die leichteren Elemente einer Familie benötigen nur höhere Drücke, um

sich ähnlich wie die schwereren Elemente der gleichen Gruppe zu verhalten.

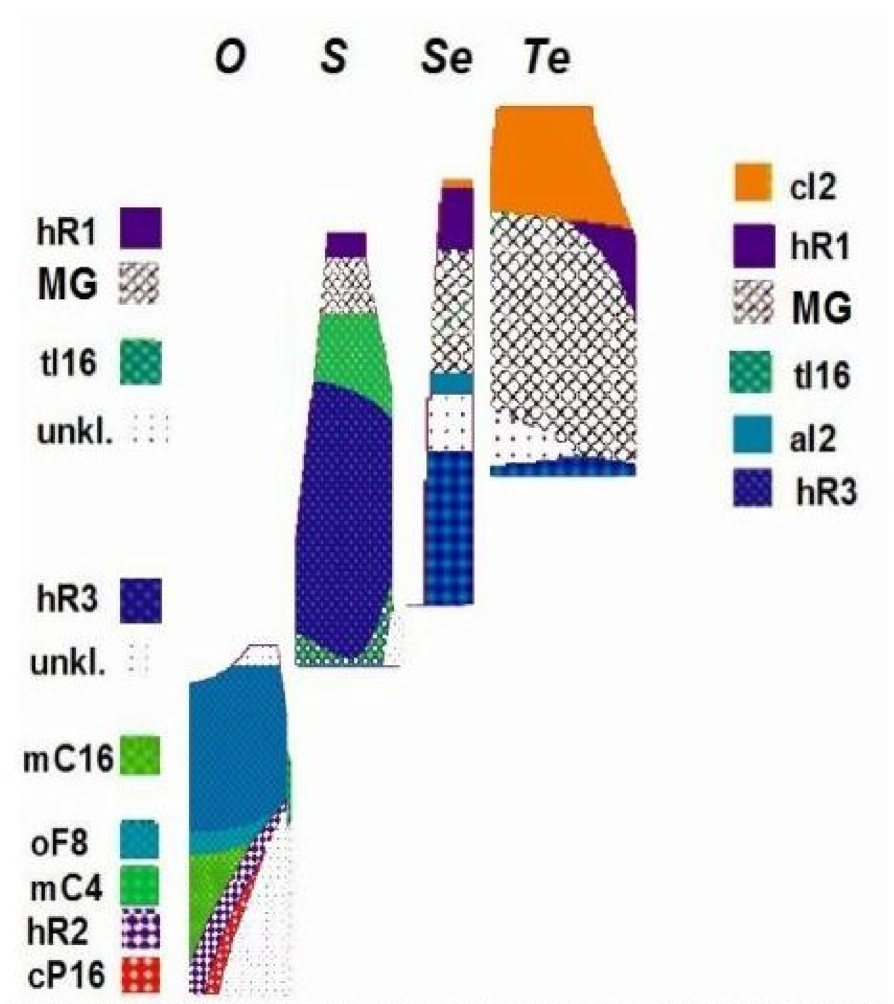


Abbildung 44: Die Kristallstrukturen der Sauerstoffgruppe mit ihren Stabilitätsfeldern hier ab 1 GPa bei Sauerstoff und sonst ab 3 GPa in den untersuchten Druckbereichen. Zum besseren Vergleich sind die einzelnen Bilder auch wieder gegeneinander verschoben.

Helen: Ja, und der Sauerstoff als leichtestes Element dieser Familie hält sich mal wieder nicht an diese Regel!
Marie: Bei unserer Reise hast du uns jetzt ja schon viele Landschaften gezeigt und auch viele *Was* und *Wie* beantwortet. Doch das *Warum* ist mir noch überall ein Rätsel!
Der Alchemist: Das ungewöhnliche Verhalten der leichtesten Elemente bei den Familien von Stickstoff und

Sauerstoff versteht man gut, wenn man die Unterschiede in der Elektronenstruktur dieser Elemente vergleicht. Da gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen den Elementen der zweiten Zeile des Periodensystems, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor, und den schwereren Elementen der entsprechenden Familie. Diesen Unterschied werde ich später genauer erläutern. Leichter zu verstehen ist hier die Systematik bei den schwereren Elementen.

Dazu möchte ich euch zeigen, dass verschiedene, charakteristische Radien der Elemente eine interessante Systematik ergeben, die das *Warum* beantworten kann.

Helen: Wie kannst du den Radius eines Atoms bestimmen, wenn die Elektronen eine ganz diffuse Wolke bilden, die nach außen weit ausgedehnt ist und nur diffus verschwindet?

Der Alchemist: Vielleicht erinnert ihr euch an die Modelle der alten Griechen mit ihren Platonischen Körpern und dem modernen Bild der Wigner-Seitz-Zelle. Dort hatte ich euch schon mal gezeigt, dass man das Atomvolumen aus der Größe der kristallographischen Einheitszelle bestimmen kann. Man muss nur das Volumen dieser Zelle durch die Zahl der Atome in dieser Zelle teilen. Die Zahl der Atome seht ihr jedesmal an dem Pearson-Symbol. Wenn man will, kann man dieses Volumenelement auch in der Form einer Wigner-Seitz-Zelle darstellen, um die besonderen Bindungsverhältnisse zu illustrieren. Stellt euch jetzt eine Kugel vor, die genau das gleiche Volumen wie die Wigner-Seitz-Zelle hat, dann entspricht der Radius dieser Kugel der üblichen Definition eines Atomradius. Er hängt damit von der Kristallstruktur ab und ändert sich auch mit dem Druck.

Für einige Gruppen des Periodensystems sind diese Atomradien im Bild 45 als blaue Punkte eingetragen.

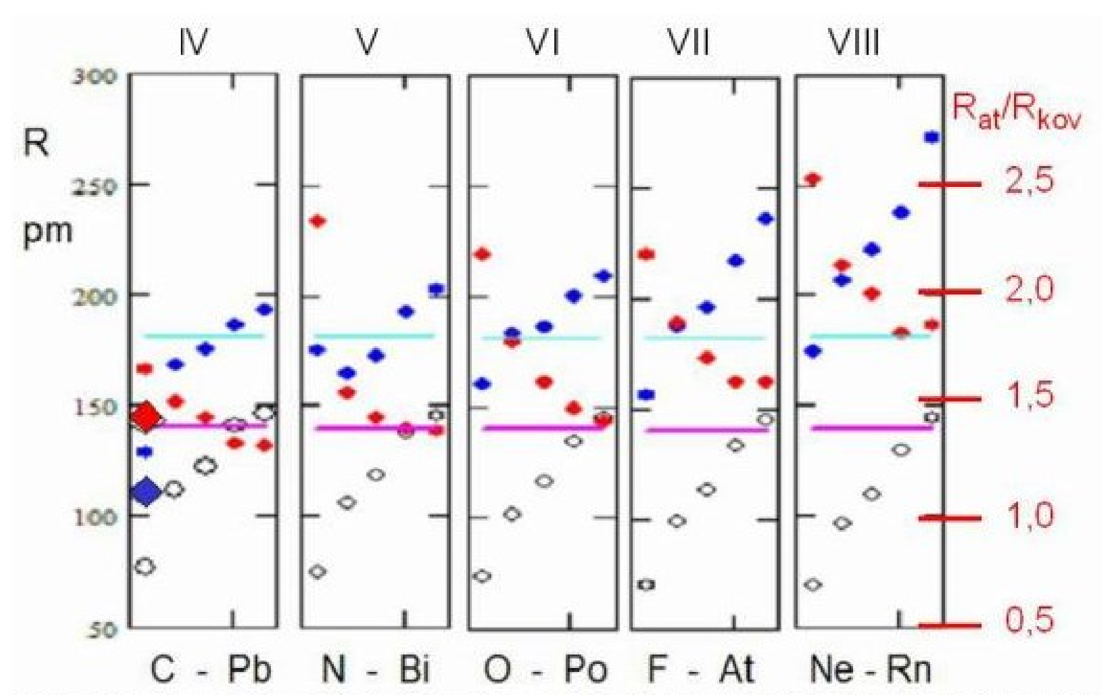


Abbildung 45: Atomradien (blau), Kovalenzradien (offene) und Radienverhältnisse (rot) bei Normalbedingungen für die Elemente der Gruppen IV bis VIII. Fest-flüssig Grenze (hellblaue Linie) und Metallisierungsgrenze (hellviolett Linie). Maßstab für Radien in pm links, für R_{at}/R_{kov} rechts.

Aus vielen Tabellen kennt man auch einen "Kovalenzradius", der hier durch offene Kreise markiert ist. Bei einem zweiatomigen Molekül entspricht dieser Radius gerade dem halben Abstand der Atomkerne in diesem Molekül. Wenn ihr euch in jedem Atom eine Kugel mit diesem Radius vorstellt, dann könnt ihr diese Kugel als Bild für eine abgeschlossene Elektronenschale ansehen, in die Nachbarkugeln nicht eindringen können. Dieser Kovalenzradius nimmt in jeder Zeile des Periodensystems nur ganz wenig von links nach rechts ab. Die abgeschlossenen Elektronenschalen werden mit der Zunahme der Ladung im Kern etwas kompakter. Innerhalb der einzelnen Familien ändern sich diese beiden Radien auch systematisch, sie steigen unterschiedlich stark, wenn man von oben nach unten geht. Das ist im Bild 45 für die Elemente der Gruppen IV bis VIII dargestellt, also für die Kohlenstoff-Gruppe (C - Pb), die Stickstoff-Gruppe (N - Bi), die Sauerstoff-Gruppe (O - Po), die Halogene (F - At) und die

Edelgase (Ne - Rn). Mit der Skala am linken Rand könnt ihr die Werte der Radien in pm ablesen.
Wichtig für uns sind hier vor allem die Radienverhältnisse von Atomradius zu Kovalenzradius, R_{at}/R_{kov}, die roten Punkte, für die am rechten Rand die rote Skala die Werte bestimmt. Bei Kohlenstoff ist nicht nur der blaue Punkt für den Atomradius von Graphit eingezeichnet, sondern auch noch eine blaue Raute für den deutlich kleineren Wert von Diamant. Der Kovalenzradius bleibt der gleiche. Damit kennzeichnet die rote Raute hier das Radienverhältnis für Diamant, aber nicht nur die Struktur, auch der Druck, beeinflussen dieses Verhältnis. Bei allen Familien ist hier ein kritischer Wert von 1,8 als hellblaue Linie eingezeichnet. Oberhalb dieser Linie findet ihr die Werte für die Elemente, die bei Normalbedingungen gasförmig sind. Die Werte darunter kennzeichnen feste Elemente. Ein anderer kritischer Wert bei 1,40 trennt als hellviolette Linie die Gruppe der Nichtmetalle (darüber) von den Metallen (darunter). Überzeugt euch mal selbst, ob die Werte für alle Gase oberhalb der hellblauen Linie liegen!
Marie: Ja wirklich! Der Wert für Schwefel bei O - Po liegt knapp unterhalb der Linie und der Wert für Xenon bei Ne - Rn berührt die Linie von oben. Die Regel stimmt soweit! Unterhalb der Metallisierungsgrenze sehe ich hier bei C - Pb die Werte für Zinn und Blei, das sind Metalle. Bei N - Bi liegt Antimon (Sb) als Halbmetall scharf an der Grenze und metallisches Wismut (Bi) knapp darunter. Bei O - Po sollte der Wert für metallisches Polonium (Po) wohl etwas tiefer liegen. Soweit ist das o.k.!
Der Alchemist: Merkt ihr, dass dieses Bild auch für die Systematik der Phasendiagramme eine erste Erklärung liefern kann?
Zunächst fällt euch sicher auf, dass das erste Element in jeder dieser Gruppen, also C, N, O, F und Ne, besonders kleine Kovalenzradien besitzen. Die erste abgeschlossene Elektronenschale enthält ja auch nur zwei Elektronen. Mit

diesem kleinen Radius der ersten abgeschlossenen Elektronenschale werden die kovalenten Bindungen dieser Elemente besonders fest, und - abgesehen von Kohlenstoff - sind diese Radienverhältnisse auch besonders groß. Wenn durch Druck die Atomradien geändert werden, dann sind bei den leichten Elementen jeder Gruppe besonders hohe Drücke nötig, um zu ähnlichen Radienverhältnissen wie bei den schweren Elementen zu gelangen. So passen die großen Werte von Stickstoff und Sauerstoff gut zu den bunten Phasendiagrammen, die sich im obersten Druckbereich immer noch deutlich von dem Verhalten der schwereren Elemente ihrer Familien unterscheiden. Da gibt es viel Raum für unterschiedliche Phasen, bevor der Bereich der Metallisierung erreicht wird.

Marie: Und was ist hier mit Diamant? Der liegt doch fast schon an der Metallisierungsgrenze!

Der Alchemist: Soll ich hier einfach sagen: Keine Regel ohne Ausnahme!

Diamant ist ja das Paradebeispiel für starke kovalente Bindung. Anders als bei den Gasen werden hier keine zweiatomigen Moleküle gebildet, sondern gleich ein festes räumliches Netzwerk. Damit liegt Diamant im obigen Bild bereits ganz dicht an der Metallisierungsgrenze, obwohl er ein sehr guter Isolator ist. Man erwartet, dass er bei Drücken im TPa-Bereich metallisch wird. Nun ist der Diamant aber auch so hart, dass selbst bis dahin das Radienverhältnis nur so wenig geändert wird, dass die Abweichung von der Regel klein bleibt. Solche Feinheiten können heute Theoretiker mit ihren neuen Modellrechnungen sehr genau untersuchen, teils um Vorhersagen zu machen, teils um Unsicherheiten der experimentellen Ergebnisse zu klären!

Für diese Überlegungen, die ich hier nur grob umrissen habe, liefern die Halogene, die Elemente der Fluor-Familie, ein besonders schönes Beispiel!

Wenn Moleküle zusammenrücken

An das sehr giftige und aggressive Fluor (F) hat sich in den letzten Jahren niemand mehr herangewagt. Die alten Daten im Bild 46 aus den 80er Jahren reichen gerade mal bis 6 GPa.

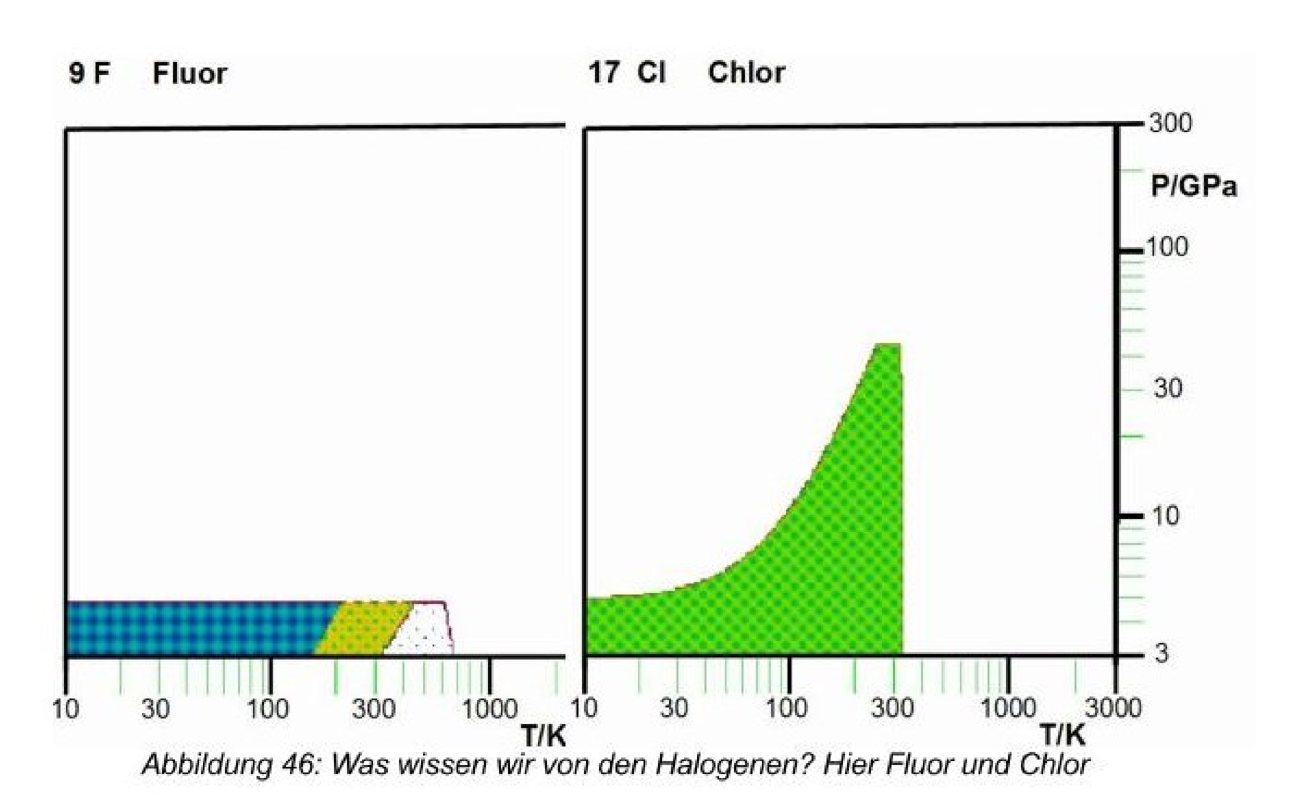


Abbildung 46: Was wissen wir von den Halogenen? Hier Fluor und Chlor

Das ist ein sehr niederer Druckbereich für heutige Verhältnisse!
Bei Chlor (Cl) sieht das schon besser aus,aber die wenigen Hochdruck-Untersuchungen erfolgten hier nur bei Zimmertemperatur. Bei Brom (Br), das bei Zimmertemperatur flüssig ist, sind die Schwierigkeiten deutlich geringer. Hier erreichte man Drücke bis 100 GPa, und siehe da, man fand auch neue Phasen.

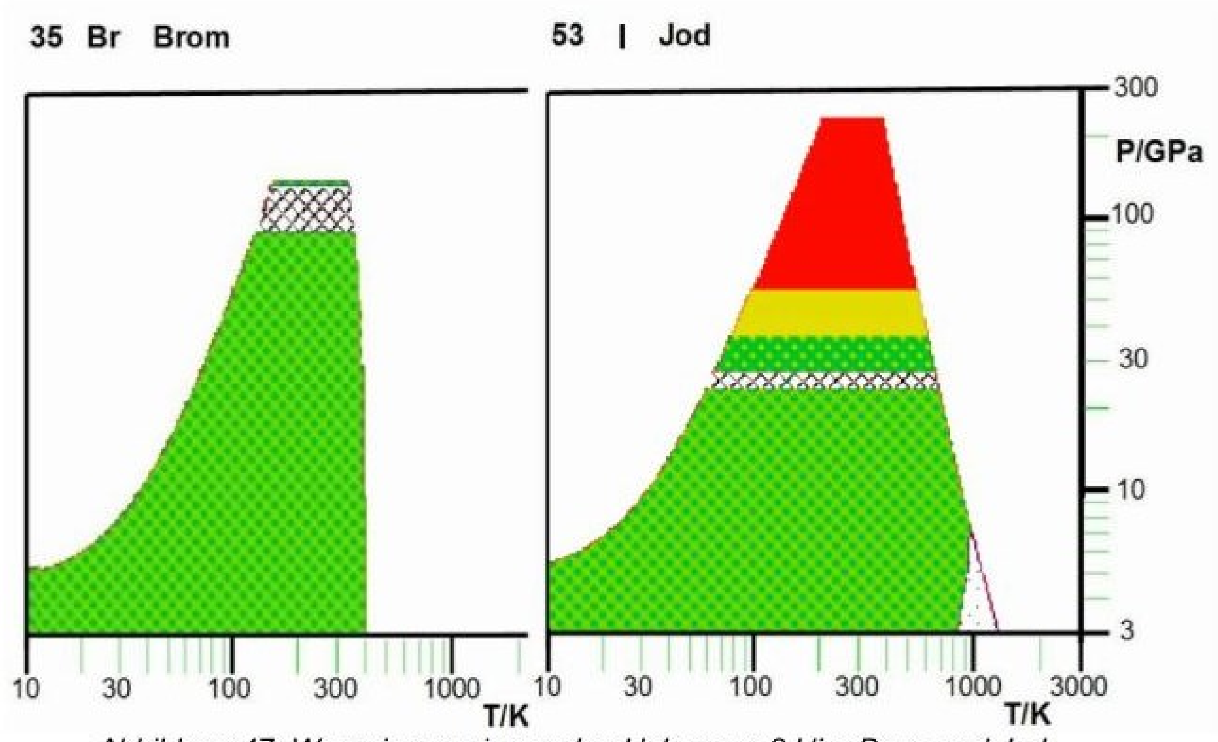


Abbildung 47: Was wissen wir von den Halogenen? Hier Brom und Jod

Die konnte man auch erwarten, denn frühere Messungen an Jod hatten in diesem Druckbereich gleich mehrere Phasenumwandlungen aufgezeigt: Nach der Normaldruck-Phase mit ihrer oC8-Struktur folgt eine inkommensurabel modulierte Struktur (MG) und mit der Strukturfolge oI2 - tI2 - cF4 gelangt man in drei Schritten zur hoch-symmetrischen cF4-Struktur, einer dichtesten Kugelpackung, die wieder für einfache Metalle typisch ist.

Der Alchemist: Da man diese Umwandlungen in Jod (J) als Musterbeispiel für den Übergang von einer Molekülstruktur zu einem einfachen Metall ansieht, möchte ich euch hier noch einige Besonderheiten näher erläutern:

Die oC8-Niederdruck-Phasen von Chlor, Brom und Jod werden als typische Molekülkristalle betrachtet. Die zweiatomigen Moleküle sind hier in Schichten übereinander angeordnet, mit stärkeren Bindungen in den Schichten und schwächeren Bindungen dazwischen. Im Bild 48 der oC8-Jod-Struktur

erkennt ihr diese Unterschiede an den Abständen der Jod-Atome.

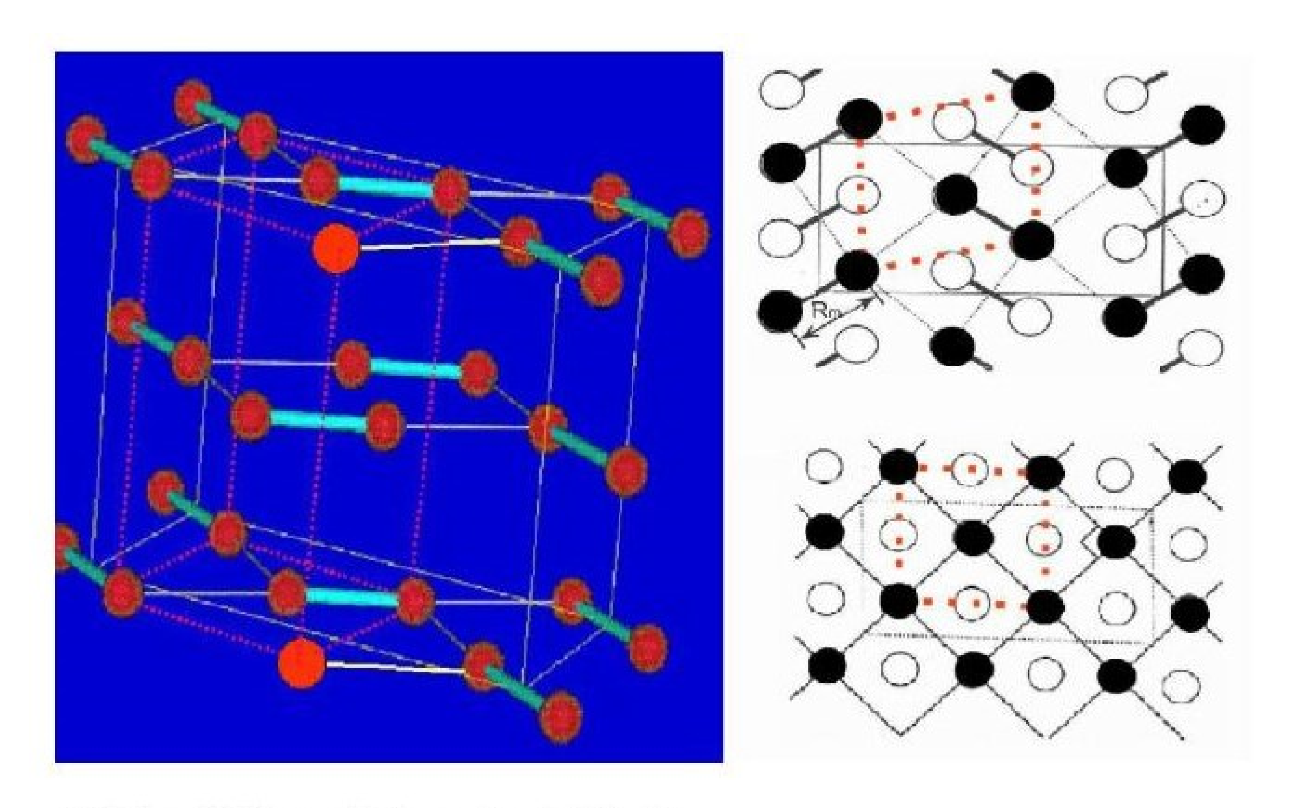


Abbildung 48: Symmetrisierung der Jod-Struktur

Hier sind die starken, kovalenten *intra*-molekularen Bindungen der Jodmoleküle dick hellblau hervorgehoben. In der gleichen Ebene sind die *inter*-molekularen Abstände zu den Nachbarmolekülen grau (teils auch gelb) eingezeichnet.
Ein Blick auf die oberste Ebene ist daneben abgebildet, um den Unterschied zwischen der starken *intra*-molekularen Bindung mit ihrem kurzen Abstand und den schwachen *inter*-molekularen Bindungen mit ihren deutlich größeren Abständen zu verdeutlichen. Die schwarzen Kugeln repräsentieren die Atome der obersten Schicht, die offenen Kreise die Schicht darunter. Das rot-gepunktete Viereck illustriert eine Verzerrung, die im Teilbild darunter in ein Quadrat übergeht. Diese "Symmetrisierung" erfolgt bei Jod beim Übergang von oC8 nach tI2.

Auf dem Weg von der oC8-Struktur zu den höher-symmetrischen Strukturen nähern sich zunächst die drei *inter*-molekularen Abstände (in der obersten Ebene) dem *intra*-molekularen Abstand so an, dass aus dem Molekül-Kristall ein Schichtkristall entsteht. In dieser oI2-Struktur sind die vier Abstände zu den vier nächsten Nachbarn gleich, aber erst beim nächsten Schritt, dem Übergang nach tI2, wird aus dem Rechteck ein Quadrat. Schließlich wird im letzten Schritt die Höhe der violett-gepunkteten Zelle links so zusammengestaucht, dass dieser Quader in den Würfel der flächenzentrierten Einheitszelle des cF4-Gitters übergeht.
In der oC8-Molekülstruktur hat jedes Jod-Atom gerade einen nächsten Nachbarn, der dem Partner im freien Molekül entspricht. In der Umgebung jedes Atoms kann man hier weitere 11 Atome als mehr oder weniger weit entfernte Nachbarn orten. Beim Übergang zu oI2 vereinfacht sich das Ganze wesentlich. Jetzt gibt es 4 gleichwertige nächste Nachbarn in der Schichtebene und 8 weiter entfernte Nachbarn in den Schichten darüber und darunter. In tI2 werden daraus 4 nächste Nachbarn in der Schicht und 8 untereinander gleichwertige zweitnächste Nachbarn in den Nachbarschichten. Im letzten Schritt bilden diese 12 Atome die bekannten 12 nächsten Nachbarn der dichtesten Kugelpackung und Jod ist ein Metall.
Viele grundlegende Vorstellungen für einen Übergang vom metallischen Zustand zu einem Molekülkristall wurden schon in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt. Die rein theoretische Frage lautete damals: Was passiert mit einer Kette von Atomen, wenn man die Länge der Kette ändert. Rudolf Peierls überlegte sich dabei, dass diese Kette nicht sofort reißen muss, sondern zu abwechselnd kurzen und langen Abständen zwischen den Atomen ausweichen kann, mit einer Ladungsverschiebung von den größeren Abständen zu den kleineren. Im englischen spricht man hier von einer Peierls transition. Verfolgt man dieses Bild weiter, werden aus den kurzen Abständen die starken *intra*-

molekularen, kovalenten Bindungen und aus den langen Abständen die schwachen, *inter*-molekularen Bindungen, oft auch als Atombindung oder Van-der-Waals-Bindung bezeichnet.

Marie: Ist das nicht ein ähnliches Bild wie bei der "Symmetriebrechung", die wir im Weltall beim Big Bang schon mal angesprochen haben?

Der Alchemist: Ganz recht! Nur hier kann man das bei den Kristallstrukturen alles viel genauer verfolgen. Ich hatte ja vorhin von Skalierungsregeln gesprochen, die es erlauben, das Verhalten verschiedener Elemente einer Familie besser miteinander zu vergleichen, wenn man dabei nicht die absoluten Abstände wählt, sondern mit den Kovalenzradien skalierte Größen. Für diese Regel liefert die Halogenid-Familie mit der Abbildung 49 ein besonders gutes Beispiel!

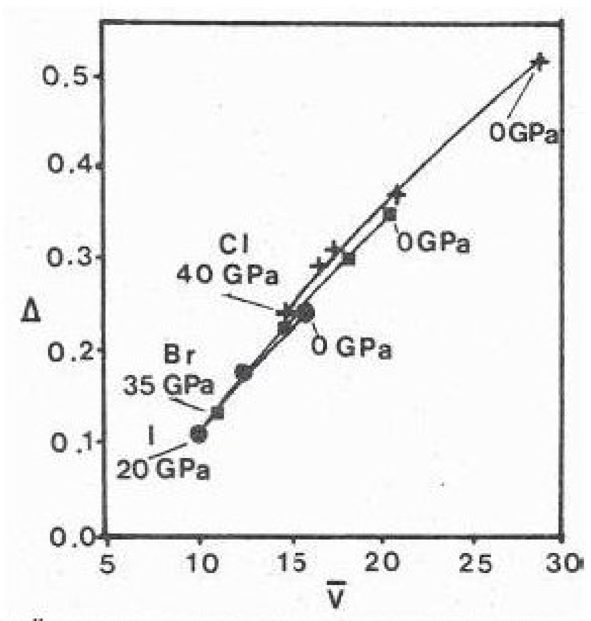


Abbildung 49: Änderung der Gitter-Asymmetrie bei Chlor, Brom und Jod in weiten Druckbereichen, aufgetragen über skalierten Atomvolumen.

Den "Asymmetrieparameter" Δ in dieser aus einer alten Veröffentlichung[JD1985] kopierten Abbildung 49 kann ich euch mit Bild 48 gut erläutern. Dort zeigt das rot-gepunktete Viereck rechts oben, wie stark diese Ebene der oC8-Struktur

von dem darunter skizzierten quadratischen Gitter der tI2-Struktur abweicht. Für den quantitativen Vergleich gibt Δ an, wie stark die lange Diagonale in dem Viereck von der doppelten Moleküllänge abweicht. Diese Abweichung wird durch den Kovalenzradius geteilt, die Physiker sagen: "mit dem Kovalenzradius skaliert", damit bei dem Vergleich innerhalb der Halogen-Familie nur relative Größen und keine absoluten Längen auftreten. Dem entsprechend wird dieser Asymmetrieparameter für die drei Elemente Chlor (Cl), Brom (Br) und Jod (J) im Bild 49 nicht gegen den Druck sondern gegen die drei skalierten Atomvolumen V aufgetragen. Mit dieser Skalierung zeigen die Daten dieser drei Elemente ein sehr einheitliches Verhalten unter Druck. Ihr seht, dass das skalierte Volumen von Chlor mit einem Wert von knapp 30 bei Normaldruck wesentlich größer ist als die entsprechenden Werte für Brom mit etwa 20 und Jod mit etwa 16. Wird aber Chlor soweit zusammengedrückt, dass sein skaliertes Volumen mit dem von Brom oder Jod übereinstimmt, dann nimmt auch der Asymmetrieparameter Δ die gleichen Werte an. Die Zahlen an den Kurven zeigen, dass man bei dieser Arbeit an Chlor, Brom, und Jod nur Drücke von 40, 35, beziehungsweise 20 GPa erreichte. In diesem Druckbereich erkennt man schon die große Ähnlichkeit der strukturellen Änderungen innerhalb der oC8-Phase. Die Phasenübergänge bei höheren Drücken wurden später mit neueren Messmethoden entdeckt [FF1995], [TS2003], [KH2005], wobei die Messungen an Jod zusammen mit den Skalierungsregeln plausible Vorhersagen für das Verhalten von Brom und Chlor in den erweiterten Druckbereichen ermöglichten. So lieferte diese Familie das Musterbeispiel für den Übergang vom Molekülkristall zur einfacheren Metallstruktur.

Marie: Können wir uns die Phasendiagramme dieser Familie noch einmal alle nebeneinander ansehen? Ich habe dazu noch eine Frage.

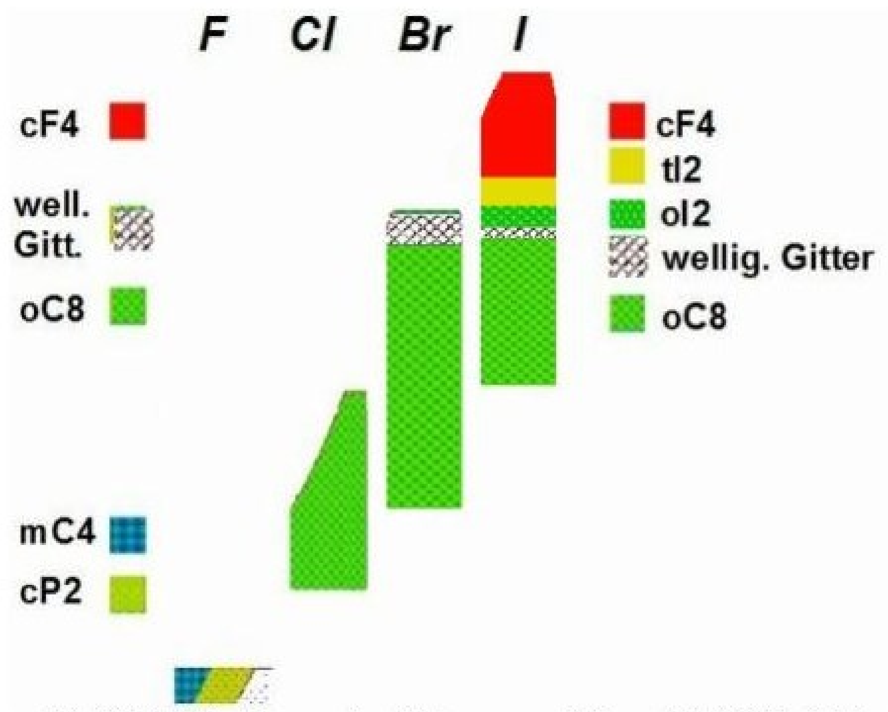


Abbildung 50: Kristallstrukturen der Halogene mit ihren Stabilitätsfeldern in den Druckbereichen von 3 bis maximal 300 GPa, zum besseren Vergleich gegeneinander verschoben.

Bei Brom und Jod (Bild 47) und hier bei dem Vergleich (Bild 50) sind auch so schmale Zwischenbereiche zwischen oC8 und oI2 mit dem besonderen Muster für „wellige Gitter“ eingetragen. Was sind denn das für Gitter?

Der Alchemist: Diese welligen Gitter wurden in der Tat erst in den letzten Jahren beobachtet. In den früheren Röntgenbeugungsuntersuchungen waren diese kleinen Modulationen nicht aufgefallen. Im Bild der Peierls-Übergänge gibt es als Ursache für solche Modulationen die Möglichkeit einer Ladungsdichtewelle, die sich hier nicht bewegen muss, sondern einfach für feste Verzerrungen in den modulierten oder welligen Gittern verantwortlich ist. Die genaue Form dieser Instabilität ist schwierig vorherzusagen. Solche Verzerrungen dürften aber gerade für den Bereich der Übergänge zwischen molekularen und metallischen Strukturen typisch sein.

Marie: Na, dann haben wir hier noch so einen Fall, an dem sich Theoretiker die Zähne ausbeißen können!

Der Alchemist: Auf eine Sache möchte ich bei dieser Familie noch hinweisen. Wenn ihr die Phasendiagramme dieser Elemente (Abbildungen 46 und 47) nochmals genauer betrachtet, fallen euch sicher die vielen weißen Flächen auf. Über die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Phasengrenzen weiß man hier praktisch nichts. In diesen weiten weißen Bereichen dürften sicher noch einige unbekannte Phasen verborgen sein! Ihr seht, hier gibt es noch viel zu entdecken!

Jupiters Innenleben

Helen: Wie kommst du jetzt auf Jupiter?
Der Alchemist: Wisst ihr, dass unser Planet Jupiter zu etwa 71% aus Wasserstoff (H) und 24% aus Helium (He) besteht, mit einem kleinen Rest an schwereren Elementen im Inneren? Will man den Aufbau von Jupiter verstehen, dann ist das Phasendiagramm von Wasserstoff dafür eine wichtige Grundlage!
Zunächst hat Wasserstoff eine ganz spezielle hexagonal-dichtgepackte Struktur von frei rotierenden H_2-Molekülen. Ich nenne sie hier hP4H, wegen der hexagonal-primitiven Struktur mit zwei Molekülen, also 4 Atomen. Der Abstand zwischen den beiden Wasserstoffkernen ist in den H_2-Molekülen so gering, dass sie nach außen praktisch kugelförmig wirken. Erst unter Druck rücken die Moleküle hier so dicht zusammen, dass diese freie Rotation behindert wird. Bei tiefen Temperaturen führt das zu Phasenübergängen von der hP4H-Stuktur zu zwei weiteren molekularen Strukturen, nennen wir sie hP4B und hP4D, von denen man im Wesentlichen nur weiß, dass die Moleküle nicht mehr frei rotieren und unterschiedlich geordnet sind.

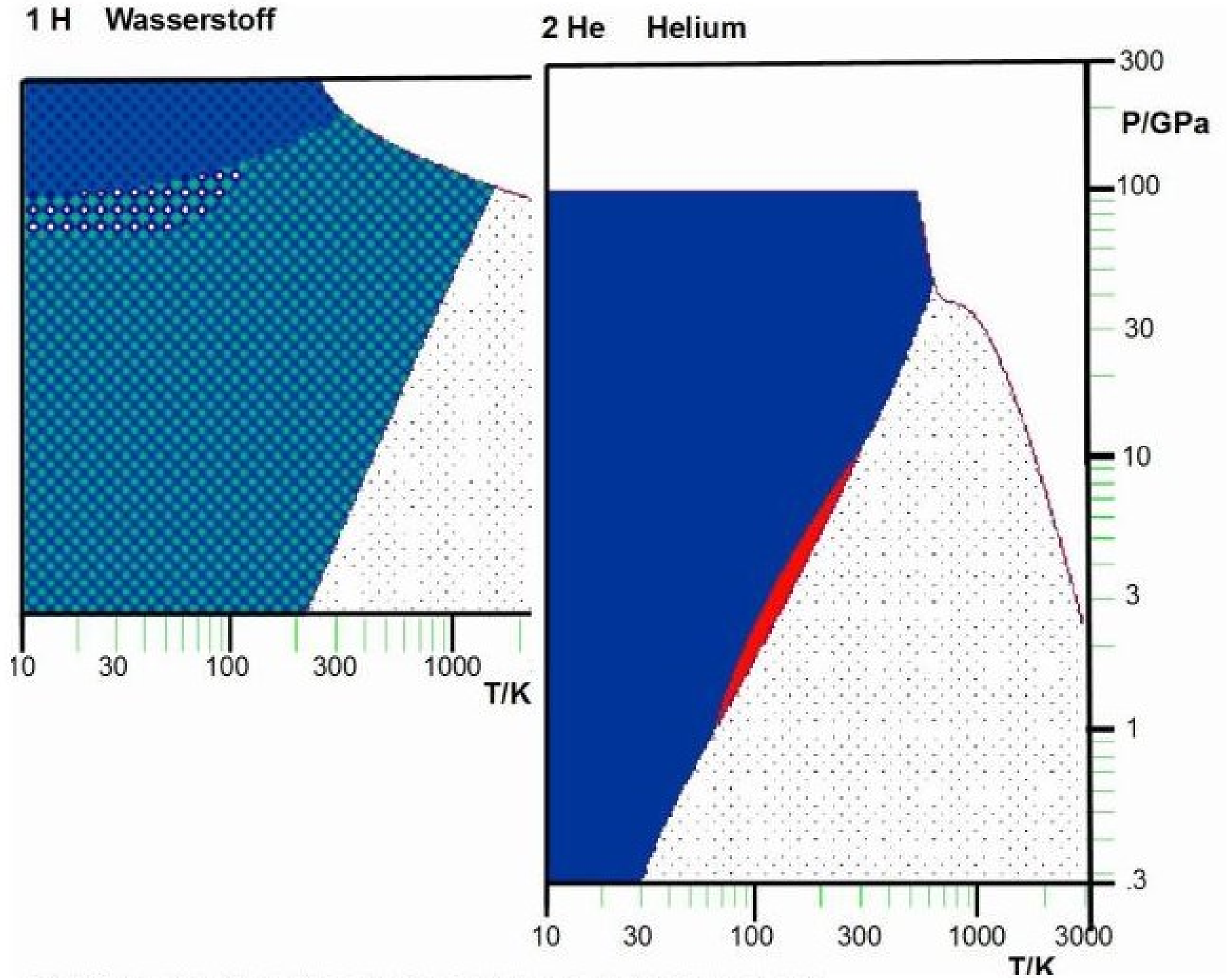


Abbildung 51: Was wissen wir von Wasserstoff und Helium?

Die hP4B-Struktur existiert dabei nur bei Temperaturen unterhalb 120 K. Bei dieser Temperatur und 150 GPa endet der hP4B-Bereich in einem Tripelpunkt, von dem aus die Grenzlinie zwischen hP4H und hP4D weiter bis zu einem kritischen Punkt bei 151 K und 173 GPa ansteigt. Oberhalb dieses kritischen Punktes gibt es keine klare Grenze mehr zwischen diesen beiden Phasen, ähnlich wie beim kritischen Punkt von Wasser, bei dem der Unterschied zwischen gasförmig und flüssig in ähnlicher Weise verschwindet. Oberhalb 151 K geht schon vor dem Übergang von hP4H nach hP4D die freie Rotation der Wasserstoff-Moleküle in eine behinderter Rotation über. Je höher der Druck, um so mehr wird diese Rotation eingeschränkt, zunächst zu

unregelmäßigen Torkel-Bewegungen und schließlich zu wenigen Torkel-Sprüngen in einer mehr oder weniger geordneten Struktur. Dadurch wird die Grenze zwischen hP4H und hP4D bei höheren Temperaturen verwischt und ist keineswegs so scharf wie im Bild 51. Oft hat man Wasserstoff mit Jod verglichen und in recht einfachen Berechnungen abgeschätzt[WH1935], dass seine Metallisierung im Bereich von 25 GPa erfolgen sollte. Doch alle Messungen an festem Wasserstoff bis etwa 300 GPa bei Zimmertemperatur (300 K) und tiefer zeigten bisher keine klaren Anzeichen für ein metallisches Verhalten. Bei Messungen mit Stoßwellen an flüssigem Wasserstoff[WM1996], [Ne2000] fand man im Bereich um 140 GPa und 2300°C die gesuchte metallische Leitfähigkeit. Für die Modelle von Jupiter ist das ein wichtiges Ergebnis. Was sich im höheren Druckbereich bei tieferen Temperaturen abspielt, ist unerforschtes Land!
Dagegen ist Helium unter Druck geradezu langweilig. Bei niedrigem Druck wird Helium gar nicht fest, und wie Bild 51zeigt, tritt nur in einem schmalen Bereich nahe der Schmelzkurve zur Abwechslung statt der hP2-Struktur eine kubisch dichteste cF4-Phase auf.
Marie: Hast du nicht mal gesagt, dass alle Stoffe unter hohem Druck metallisch werden? Und wie ist das bei Helium?
Der Alchemist: Das ist ein Feld, das unsere modernen Alchemisten noch den Theoretikern überlassen, die für Helium einen Isolator-Metall-Übergang bei etwa 10 TPa voraussagen[YM1981]. Dieser Bereich wird für Theoretiker sicher noch einige Zeit eine schöne Spielwiese bleiben, auf der kein Experiment sie stört!
Marie: Ja, wenn Helium nicht so schnell metallisch wird, wie sieht das dann bei den anderen Edelgasen aus?
Der Alchemist: Zunächst mal noch recht langweilig! Wie bei harten Kugeln findet man bei Neon (Ne) und Argon (Ar) nur dichte Kugelpackungen, obwohl ja diese Atome in keiner Hinsicht harte Kugeln sind. Die festen Edelgase zählen mit zu

den weichsten Stoffen! Immerhin passt die Kugelsymmetrie bestens zu der cF4-Struktur. Doch dann beobachtet man bei Krypton (Kr) und Xenon (Xe) unter Druck recht unerwartet einen Phasenübergang nach hP2! Bei Xenon gibt es auch einige Hinweise darauf, dass man im Bereich um 135 GPa den Isolator-Metall-Übergang gefunden hat[GE1989]. Dieses Ergebnis ist aber noch von keiner anderen Gruppe bestätigt.

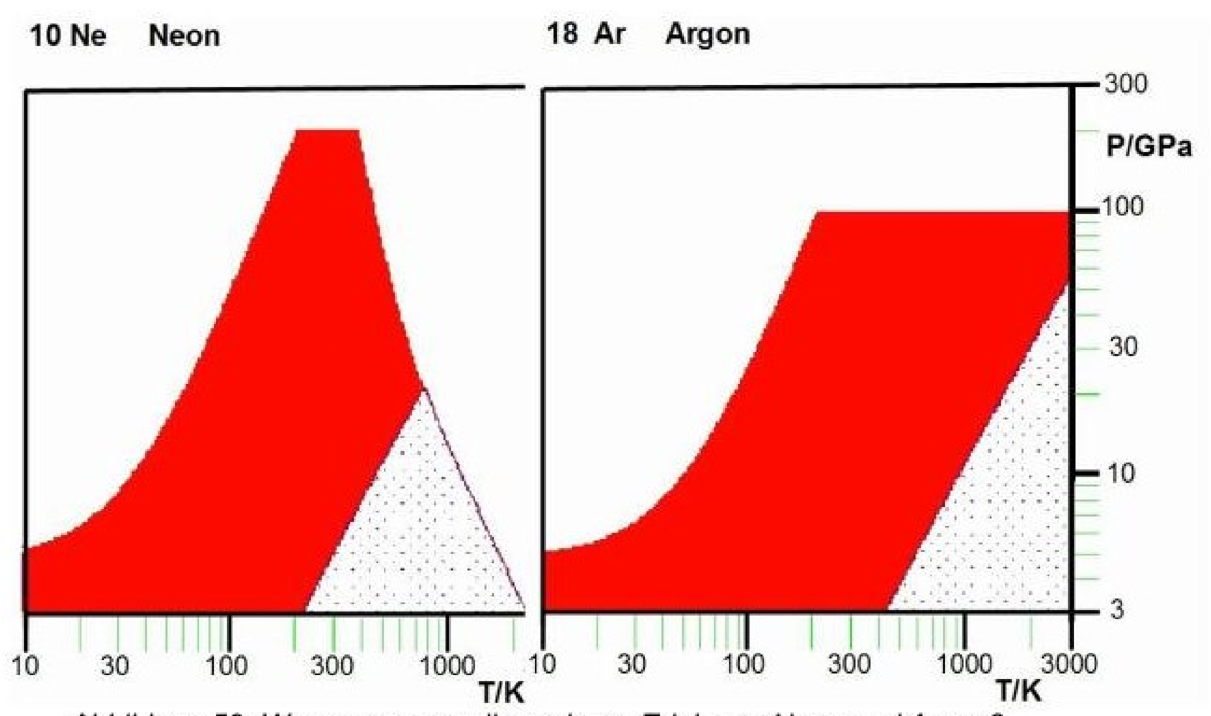


Abbildung 52: Was sagen uns die anderen Edelgase Neon und Argon?

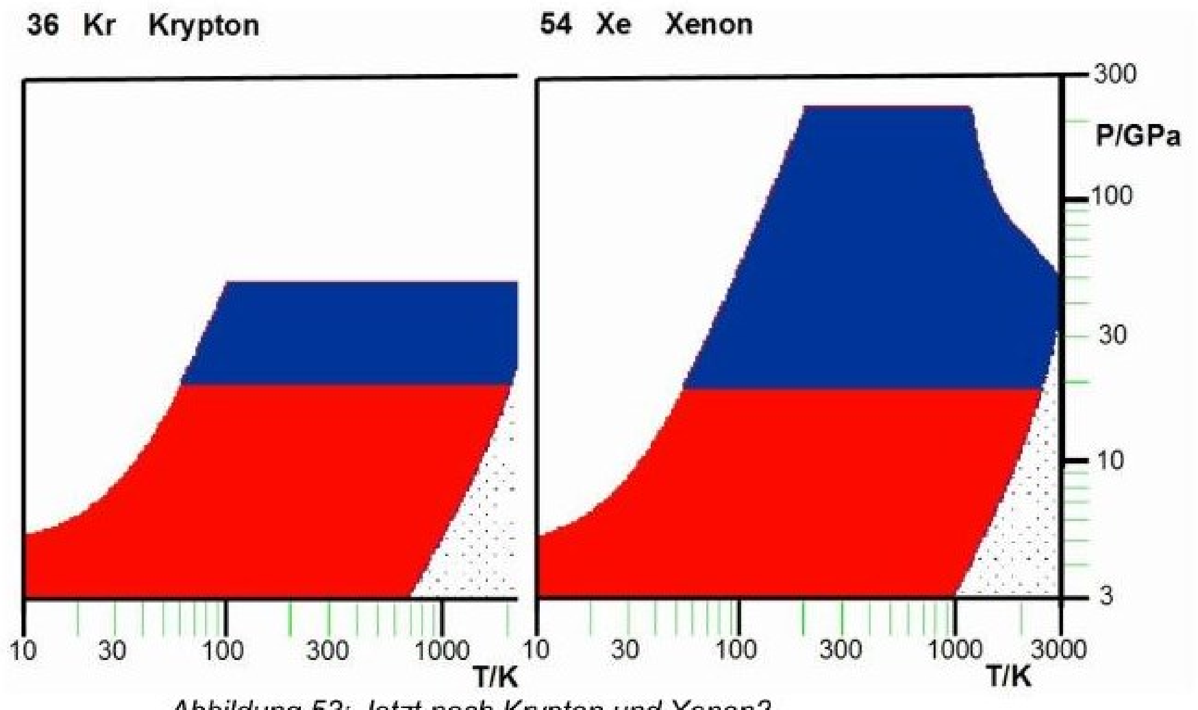


Abbildung 53: Jetzt noch Krypton und Xenon?

Warum, warum, warum!

Helen: Hast du uns früher nicht mal gesagt, dass sich die Edelgase von allen anderen Elementen dadurch unterscheiden, dass sie eine besonders stabile abgeschlossene Elektronenhülle besitzen und dadurch kaum eine Neigung zu chemischen Bindungen zeigen. Wie kann man dann bei so stabilen Atomen verstehen, dass dennoch Phasenumwandlungen unter Druck auftreten?
Der Alchemist: Ich denke, man sieht daran, dass die Elektronenhüllen der Edelgas-Atome unter Druck verändert werden. Wenn wir uns die Atommodelle später näher ansehen, kann ich euch diese Änderungen genauer erklären. Was ihr hier aber bei Krypton und Xenon durch das Auftreten der hexagonalen hP2-Struktur unter hohem Druck erkennt, ist schon ein Hinweis auf Änderungen in den Elektronenhüllen. Beide, die kubische cF4-Struktur und die hexagonale hP2-Struktur sind dichte Kugelpackungen. Bei hP2 muss aber das Längenverhältnis der horizontalen a-Achse zur vertikalen c-Achse, das c/a-Verhältnis, einen ganz bestimmten Wert annehmen, wenn die Struktur einer dichtesten Kugelpackung entsprechen soll. In den hexagonalen Hochdruckphasen von Kr und Xe kann dieses c/a-Verhältnis vom idealen Wert leicht abweichen und damit durch leichte Änderungen die hP2-Struktur gegenüber der cF4-Struktur begünstigen. Solche Symmetrie-Erniedrigungen sind ja typisch für Änderungen in der Elektronenstruktur.

Bor und seine Familie

Der Alchemist: Nach den Familien IV bis VIII, von Kohlenstoff bis zu den Edelgasen, bleibt uns als einziges Nichtmetall nur noch das Bor (B). Der Rest dieser Familie, Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl), ist ganz normal metallisch. Als Nichtmetall mit starken kovalenten Bindungen zeigt Bor (Bild 54) recht individuelles Verhalten. Schon bei Normaldruck kennt man drei verschiedene kristalline und eine amorphe Form. Dabei bezeichnet man die Tieftemperaturphase als α-Bor, die Hochtemperaturphase als β-Bor und die metastabile Hochdruckphase als γ-Bor. Im englischen Wikipedia sind unter Allotropes of boron schöne Bilder dieser hR106, der hR12 und der oP28-Strukturen abgebildet. Im Bild 54 sind zusätzlich die Bereiche einer tP192-Hochtemperaturphase und oberhalb 89 GPa einer oC8-Stuktur mit eingezeichnet. Diese letzte Phase ist metallisch.
Helen: Bor zeigt im Bild 54 wieder eine richtig bunte Landkarte, wie wir sie von anderen Nichtmetallen kennen, und das auch noch mit einer metallischen Struktur!
Marie: Ja, aber oC8 ist doch noch keine einfache metallische Struktur! Kann ich da nicht bei höheren Drücken noch anderen Strukturen erwarten!

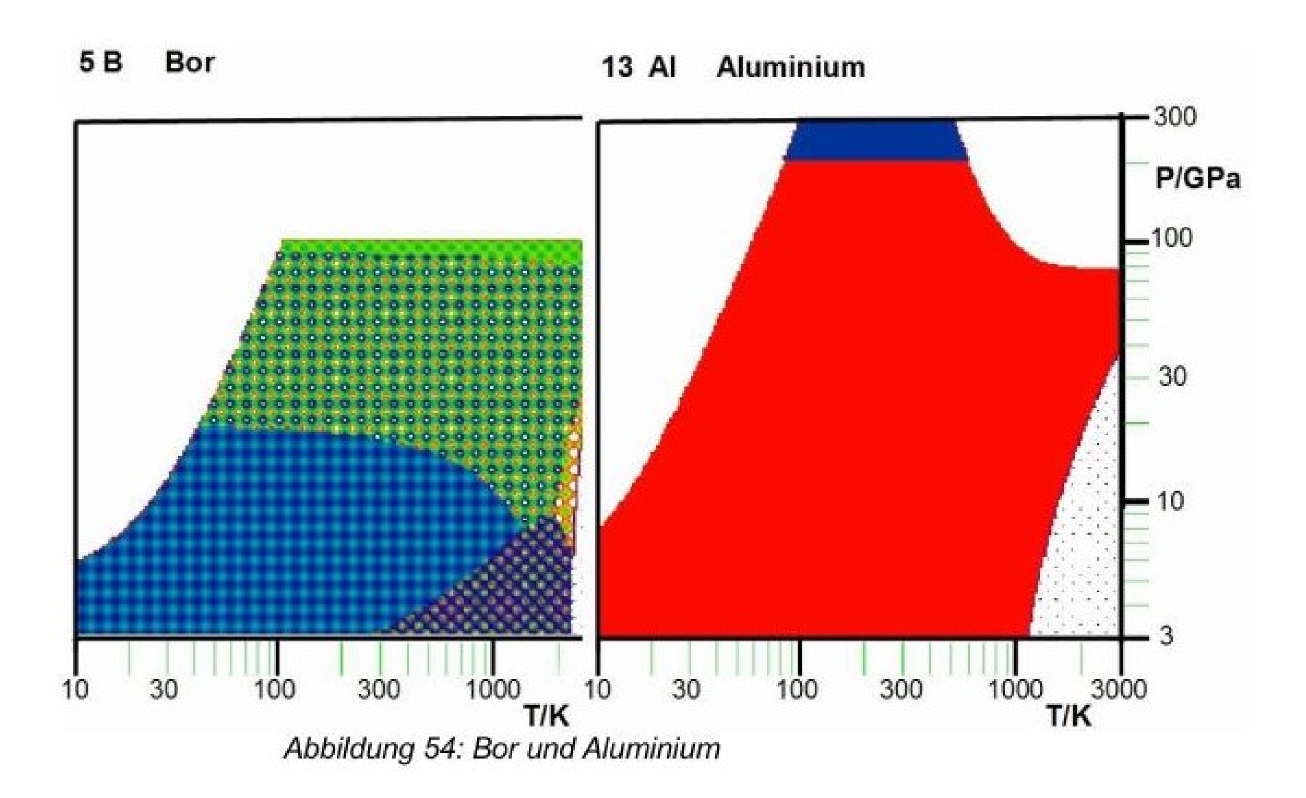


Abbildung 54: Bor und Aluminium

Der Alchemist: Sehr gut! Du siehst schon, wie das hier so läuft, und beim Vergleich mit Aluminium könnte man erwarten, dass eine dichtgepackte Struktur noch folgt. Doch Vorsicht! Die Elemente der zweiten Zeile haben meist ihr eigenes Spiel betrieben! So zeigt auch die Beobachtung des Phasenübergangs von cF4 nach hP2 bei Aluminium im Bild 54 oberhalb 217 GPa, dass erst das Experiment entscheidet!
Und Gallium, gleich unter Aluminium, bietet wieder ein besonders reiches Feld!

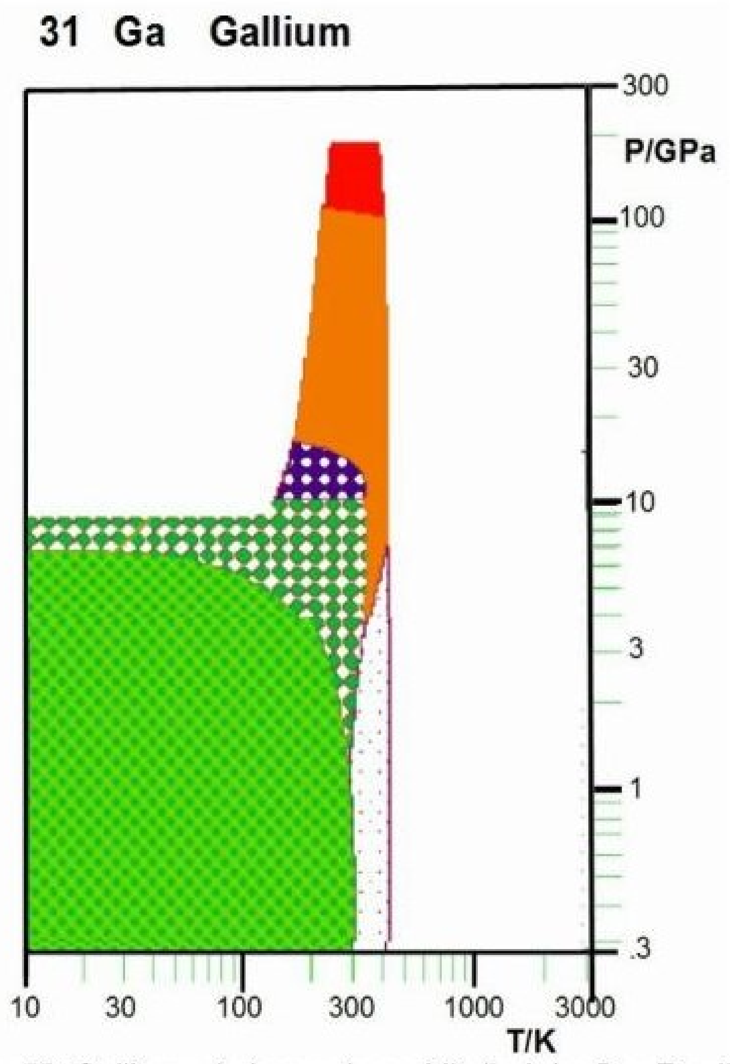


Abbildung 55: Gallium, ein besonderes Mitglied der Bor-Familie

Zunächst hat Gallium die gleiche oC8-Struktur wie Bor in seiner metallischen Hochdruckphase. Bei etwa 30°C schmilzt es euch in der Hand, bei leicht erhöhtem Druck sogar bei Zimmertemperatur, bevor es dann bei etwa 2 GPa in einer oC104-Struktur kristallisiert, die bei 11 GPa von einer hR16, bei 16 GPa von einer tI2 und schließlich bei 120 GPa von einer cF4-Phase abgelöst wird. Dabei ist zu bemerken, dass die komplexen Strukturen oC108 und hR16 nur bei niedrigen Temperaturen auftreten und bei höheren Temperaturen von der viel einfacheren tI2-Struktur abgelöst werden. Diese tI2-Struktur unterscheidet sich von der danach folgenden cF4-

Struktur nur durch eine leichte Verzerrung der c-Achse. Noch eines seht ihr hier: Trotz all der verschiedenen Phasenübergänge ist Gallium unter Druck bisher nur in der Nähe von Zimmertemperatur untersucht.

Helen: Nach diesem bunten Gallium erscheint die Landkarte für Indium im Bild 56 jetzt ja direkt langweilig!

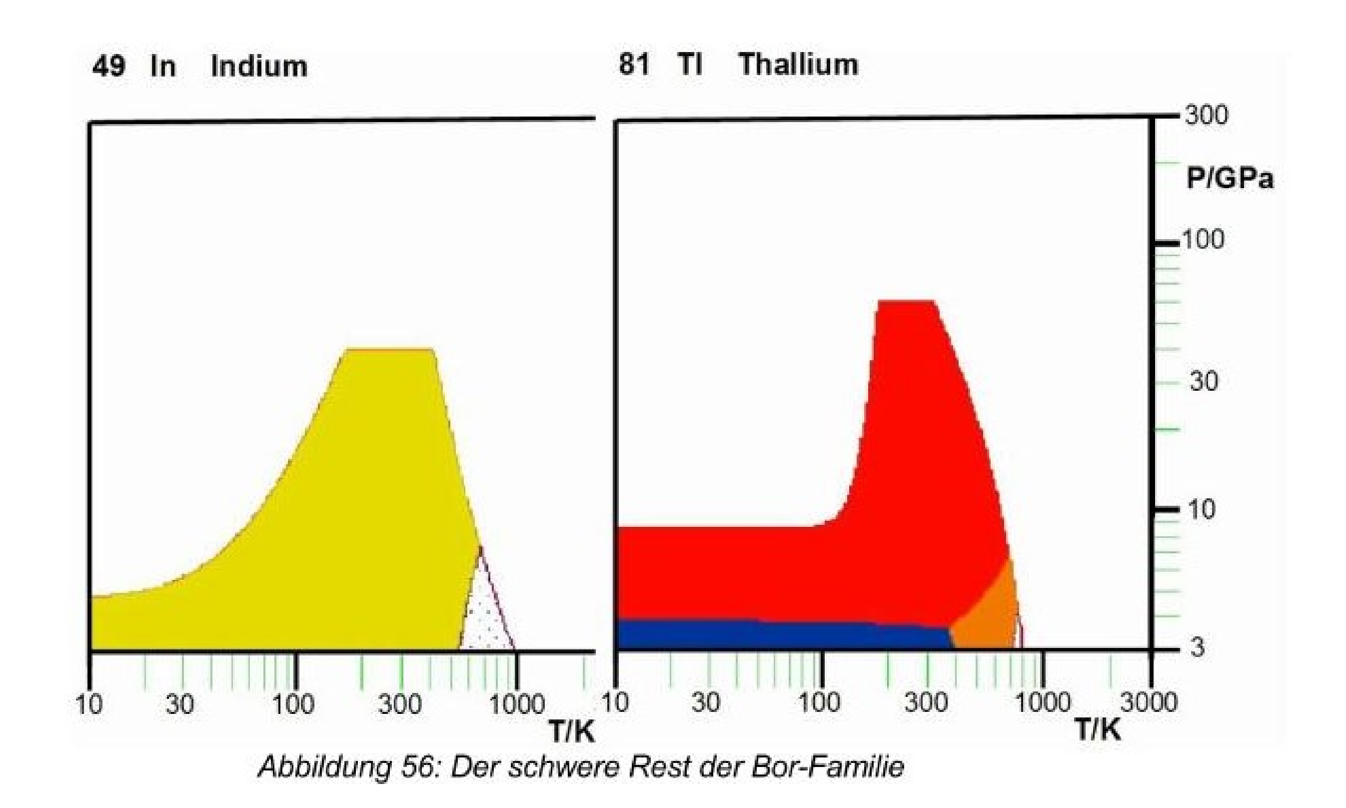


Abbildung 56: Der schwere Rest der Bor-Familie

Der Alchemist: Na vorsichtig! Hast du gesehen, dass hier die Experimente im obersten Bereich, oberhalb 45 GPa, gerade noch eine Hochdruckphase mit orthorhombischen oF4-Struktur nachgewiesen haben? Du muss schon sehr genau hinsehen, wenn du diesen schmalen oF4-Bereich mit etwas dunklerem gelb erkennen willst!. Auch dieses Ergebnis zeigt, dass sich die Landschaften bei höheren Drücken ganz unerwartet ändern können. Und der Vergleich mit Thallium, dem schwersten Element in dieser Spalte, gleich zu Beginn mit hP2 und cI2, und dann ab 3,7 GPa mit cF4, macht noch

mal deutlich, dass wir es hier mit einer Familie von lauter Individualisten zu tun haben.

Helen: Ja ein paar Individualisten gibt es auch gleich nebenan in der Gruppe der Übergangsmetalle! Schau dir doch nur das Eisen an!

Tomografie der Erde - Viel heißes Eisen

Marie: Helen, weißt du, dass Eisen (Fe) das häufigste Element auf der Erde ist? Nicht nur im täglichen Leben ist es so gängig, sondern auch im Inneren der Erde! Dabei hat Eisen einige ganz besondere Eigenschaften: normales Eisen ist magnetisch. Man kann daraus Magnete herstellen, die einen Nordpol und einen Südpol besitzen und sich gegenseitig anziehen oder als Magnetnadeln in einem Kompass sich im Magnetfeld der Erde ausrichten.

Der Alchemist: Bei unseren Normalbedingungen ist die stabile Struktur von reinem Eisen cI2. Bei Werkzeugstählen nennt man diese Form Ferrit, auch wenn es sich dabei oft um Legierungen mit anderen Beimischungen handelt. Bei höheren Temperaturen, im Bereich um 1184 K (911°C), ändert Eisen seine Struktur und verwandelt sich in Austenit, die nichtmagnetische cF4-Hochtemperatur-Phase. Bei einer Temperatur von 1665 K (1392°C) taucht dann aber kurz vor dem Schmelzen noch einmal ein Hochtemperatur-Ferrit auf. Da müsst ihr in dem Bild 57 schon sehr genau hinschauen, wenn ihr diesen schmalen Bereich vor dem Schmelzen sehen wollt. Das ist hier aber noch nicht alles!

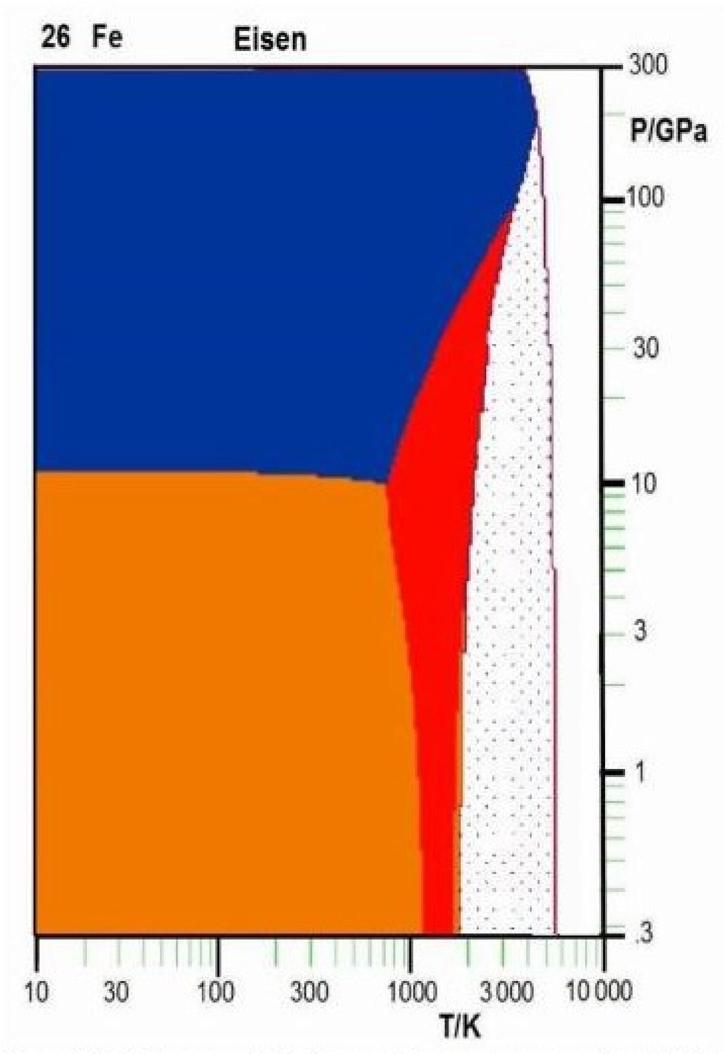


Abbildung 57: Die verschiedenen Formen von reinem Eisen

Beim schnellen Abkühlen von Austenit entsteht durch eine leichte Verzerrung aus dem cF4-Austenit ein tI2-Martensit, der technologisch für die Härte von Stahl sehr wichtig ist. Neben der Alchemie war ja die Schmiedekunst im Mittelalter ein besonderes Handwerk mit sehr viel praktischem Wissen über die Behandlung von Stahl, das wir erst heute im Zusammenhang mit den Phasenumwandlungen von Eisen richtig verstehen können. Für die Industrie mit ihrer Unzahl von Stahllegierungen spielen diese Phasenumwandlungen eine besonders wichtige Rolle, da durch die Wärmebehandlung und Kaltverformung ganz unterschiedliche metastabile Phasenmischungen erreicht

werden, wobei auch noch die Größe und Form der kleinen Kristallite für Härte, Zähigkeit und Verformbarkeit sehr wichtig sind. Stähle und Stahllegierungen unterscheiden sich damit nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern insbesonders auch in ihrem Gefüge (Werkstoffkunde), oder, wie die Kristallographen sagen, in ihrer Textur (Kristallographie).

Helen: Aber wolltest du uns nicht mehr über die Bedeutung von Eisen für unsere Erde erzählen?

Der Alchemist: Da hast du recht! Das Phasendiagramm von Eisen, Bild 57, zeigt euch, dass bei einem Druck von etwa 10 GPa zunächst der cF4-Austenit in hexagonales hP2-Hochdruck-Eisen übergeht. Bei höherer Temperatur erfolgt die entsprechende Umwandlung auch für cI2-Ferrit. Wichtig ist dabei, dass dieses hP2-Eisen selbst bei tiefen Temperaturen nicht magnetisch wird und bei den hohen Temperaturen des Erdkerns schon gar nicht! Das Magnetfeld der Erde hat also nichts mit den magnetischen Eigenschaften von normalem Eisen zu tun, sondern entsteht alleine durch die Bewegungen im äußeren Kern der Erde, der aus einer Eisen-Nickel-Schmelze besteht. Hier gibt es noch eine interessante Frage der Geowissenschaftler, die unsere modernen Alchemisten jetzt beantworten können! Wie heiß ist denn der Erdkern? Für alle Modelle über den Erdkern, die Bewegungen im Erdkern und dann auch für den Erdmantel bis hin zum Vulkanismus ist eine genaue Antwort auf diese Frage äußerst wichtig.

Helen: Ja, das hast du uns schon beim Bild der Erde erklärt. Der Trick war doch die Messung der Schmelzkurve von Eisen unter Druck!

Der Alchemist: Da hast du recht. Das hatte ich vergessen!

Wenn ihr jetzt im Vergleich mit Eisen die Phasendiagramme der anderen Mitglieder dieser Familie anseht, dann fällt euch vielleicht auf, dass Ruthenium (Ru) und Osmium (Os) richtig langweilig wirken. Hier bleibt die hP2-Struktur im ganzen Druck- und Temperatur-Bereich bestehen, aber, und das ist

schon bemerkenswert, hier gilt die alte Hochdruckregel: Mit seiner hP2-Hochdruckstruktur passt Eisen gut zu seinen schweren Kollegen.

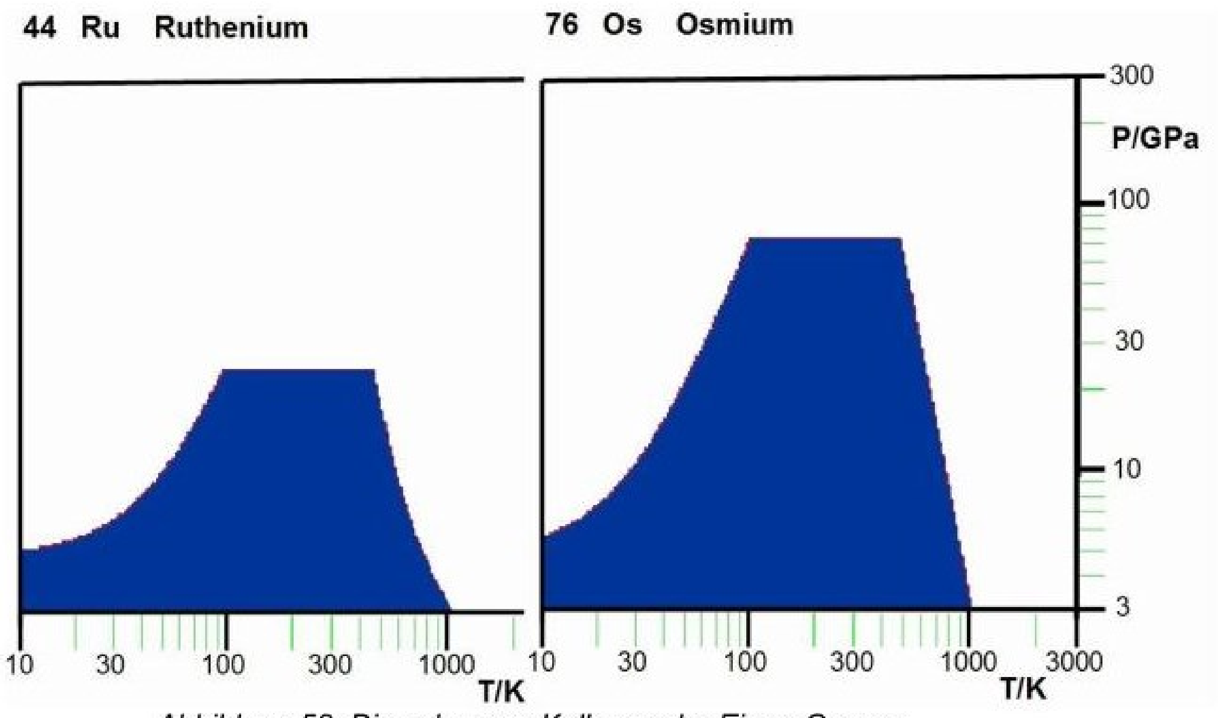


Abbildung 58: Die schweren Kollegen der Eisen-Gruppe

Ähnlich wie bei Eisen sieht es auch bei den beiden Nachbargruppen aus. Auch Kobalt (Co) ist bei niederen Drücken magnetisch, unterhalb 1150°C bei Normaldruck. Es zeigt aber eine eigenartige Form für den Stabilitätsbereich seiner hP2-Phase.

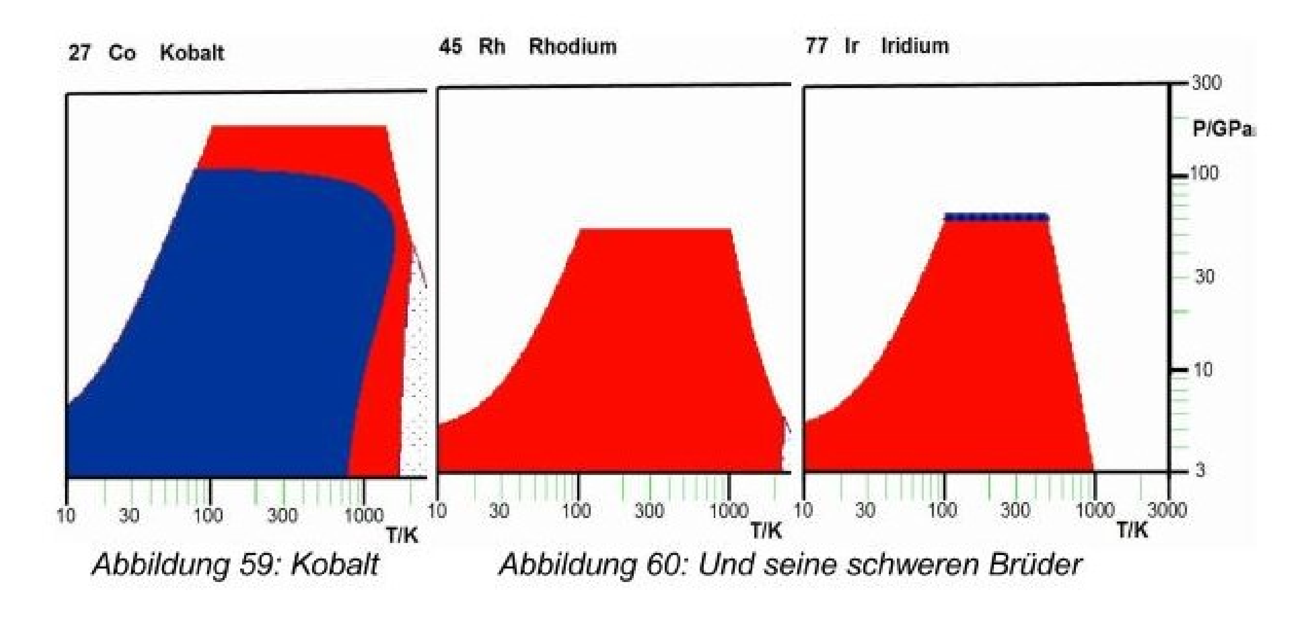


Abbildung 59: Kobalt *Abbildung 60: Und seine schweren Brüder*

Die Übergangstemperatur zur cF4-Phase steigt zunächst bis zu einem Maximum im Bereich von 80 GPa mit einem steilen Abfall danach. Rhodium (Rh) dagegen startet gleich mit cF4 im ganzen Bereich und das schwerere Iridium (Ir) erweckt nur mit seiner extra hP2-Hochdruckphase zusätzliche Aufmerksamkeit. Rechts von der Kobaltgruppe bei den edleren Metallen, Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt) in den Bildern 61 und 62 sowie bei Kupfer (Cu), Silber (Ag), und Gold (Au) in den Bildern 63 und 64 ist alles dicht gepackt in cF4. Nur Gold zeigt ganz zum Schluss mit seiner cI2-Hochdruckstruktur, dass es auch hier noch eine Überraschung gibt.

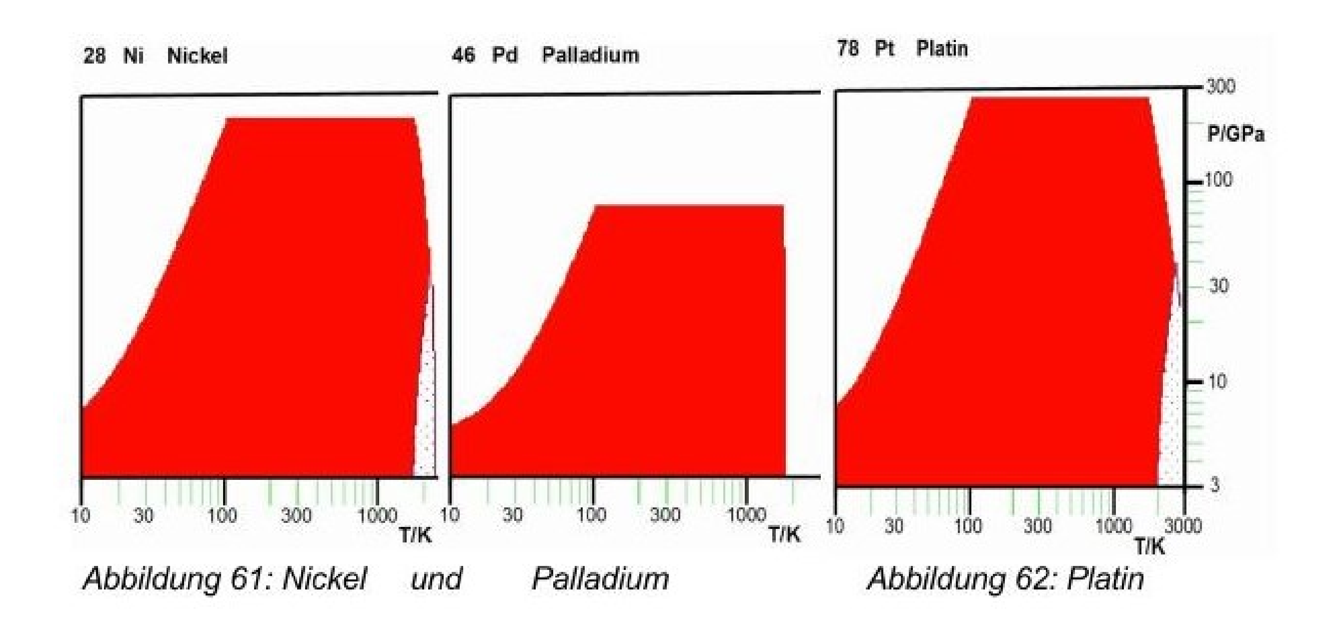


Abbildung 61: Nickel und Palladium *Abbildung 62: Platin*

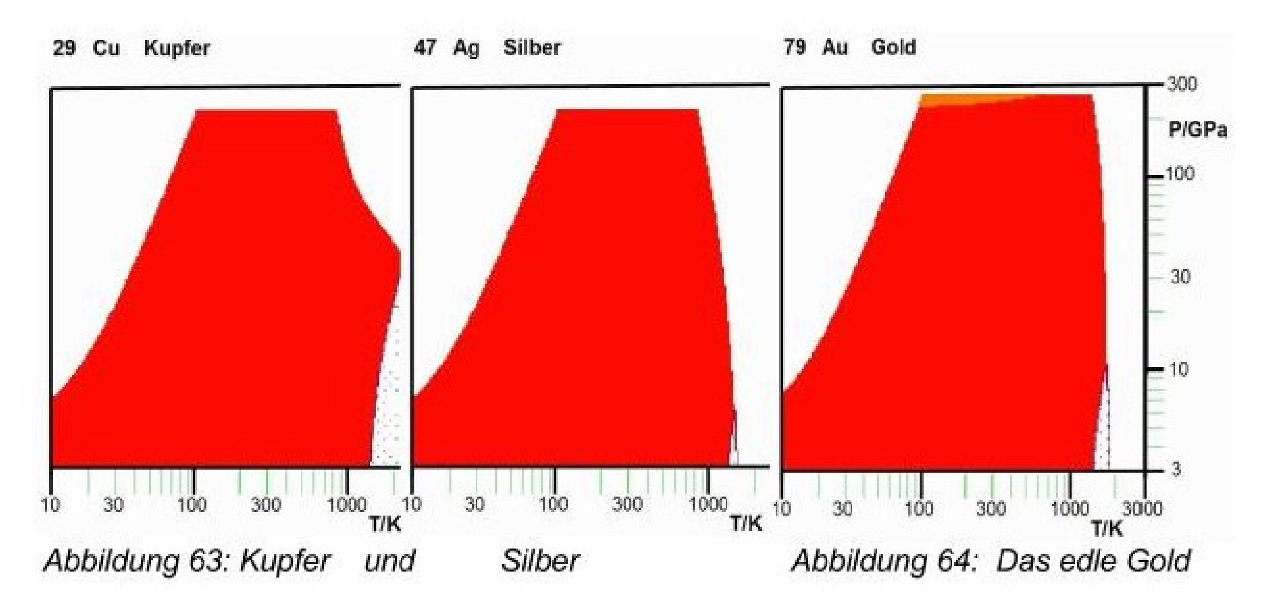


Abbildung 63: Kupfer und Silber *Abbildung 64: Das edle Gold*

Auf der linken Seite von Eisen spielt das Mangan (Mn) mit seiner ganz speziellen cI58-Struktur unterhalb 1000 K (727°C) und der ebenso speziellen nächsten cP20-Hochtemperatur-Struktur auch eine Extrarolle (Bild 65).

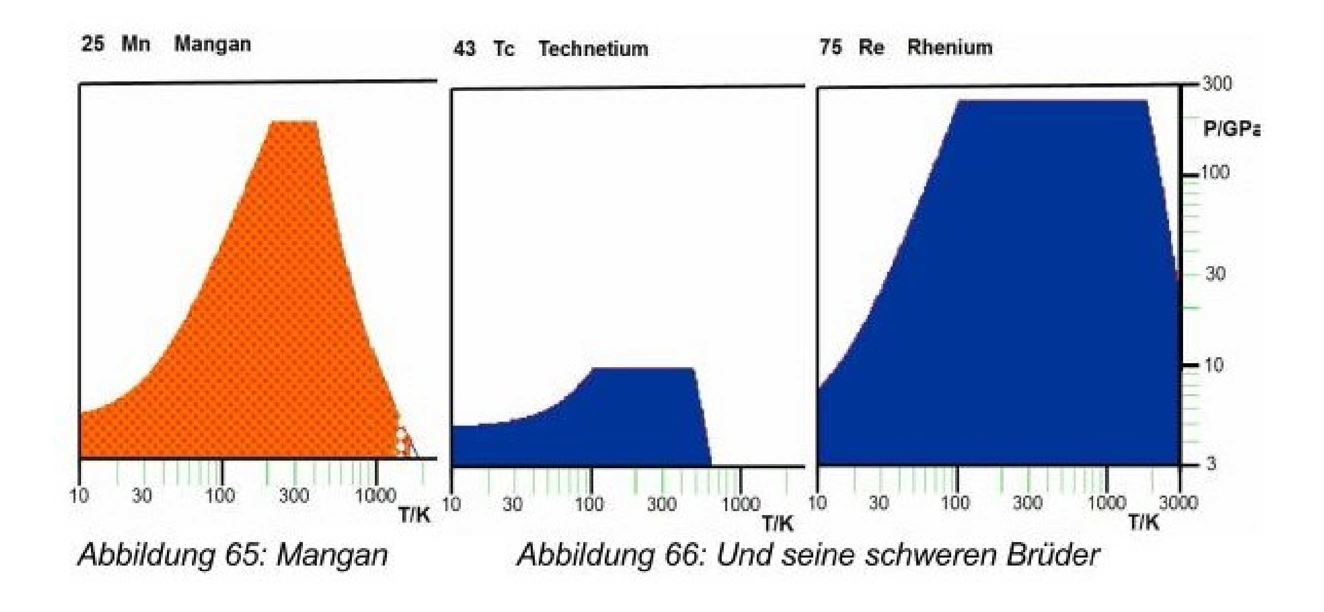


Abbildung 65: Mangan

Abbildung 66: Und seine schweren Brüder

Erst oberhalb 1368 K (1095°C) wird hier in γ-Mangan eine dichtgepackte cF4-Struktur erreicht. Schließlich gibt es darüber noch einen schmalen Bereich von δ-Mangan mit cI2-Struktur kurz vor dem Schmelzen bei 1517 K (1244°C). Die Stabilität dieser Hochtemperaturphasen hat bisher niemand unter Druck untersucht. So seht ihr in Bild 65 nur einen winzigen Bereich dieser wenig bekannten Phasen. Bemerkenswert ist bei Mangan noch eine magnetische Ordnung unterhalb 100 K bei Normaldruck. Dagegen sind die schweren Kollegen, Technetium (Tc) und Rhenium (Re), hier wieder ganz normal und passen mit ihrer hP2-Struktur gut zu ihren rechten Nachbarn.

Im Periodensystem links von Mangan beginnt bei Chrom ein weiter Bereich mit cI2-Strukturen. Sowohl in der Chrom-Gruppe (Cr, Mo, W) (Bild 67 und 68) wie auch in der Vanadium-Gruppe (V, Nb, Ta) (Bild 69 und 70) findet man nur die cI2-Struktur.

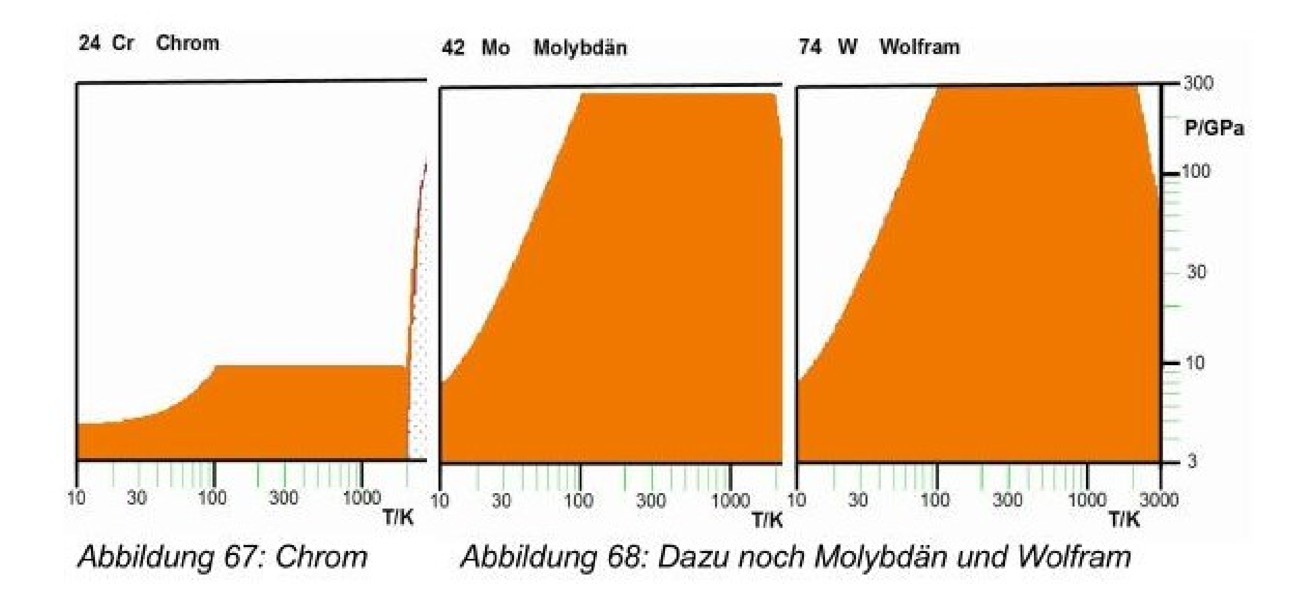


Abbildung 67: Chrom

Abbildung 68: Dazu noch Molybdän und Wolfram

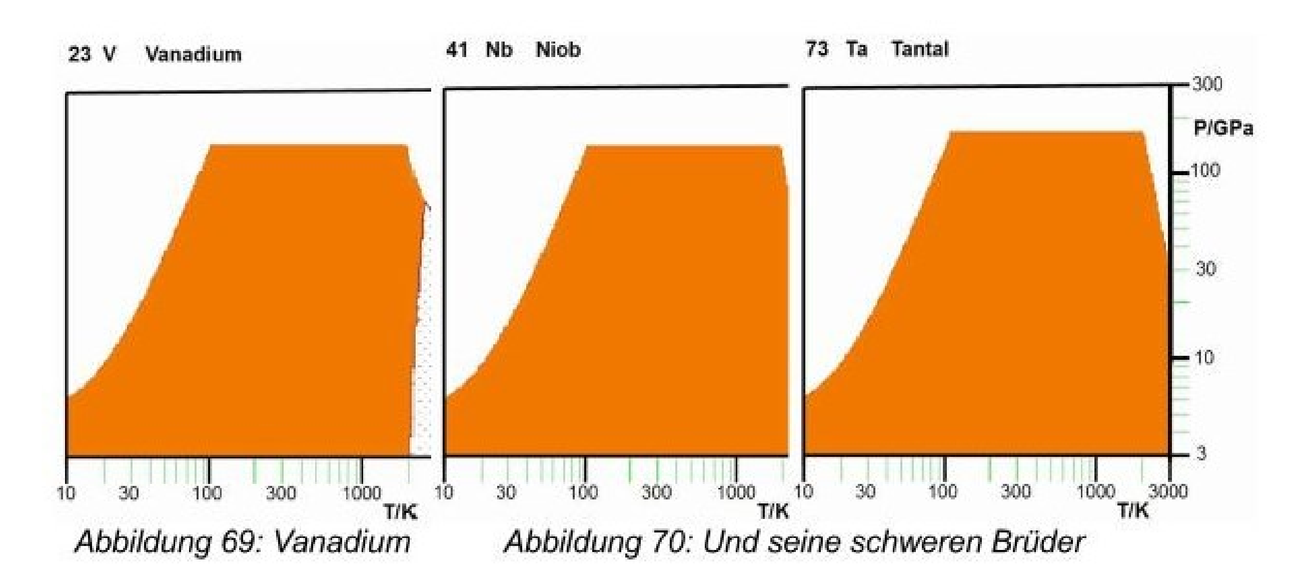


Abbildung 69: Vanadium

Abbildung 70: Und seine schweren Brüder

Erst die Titan-Gruppe (Ti, Zr, Hf) wird dann wieder bunter. Als Hochtemperaturphase und auch bei hohen Drücken zeigt sich hier cI2. Neben der hP2-Normaldruckphase findet man die ω-Titan-Struktur mit ihrer besonderen hP3-Schichtung.

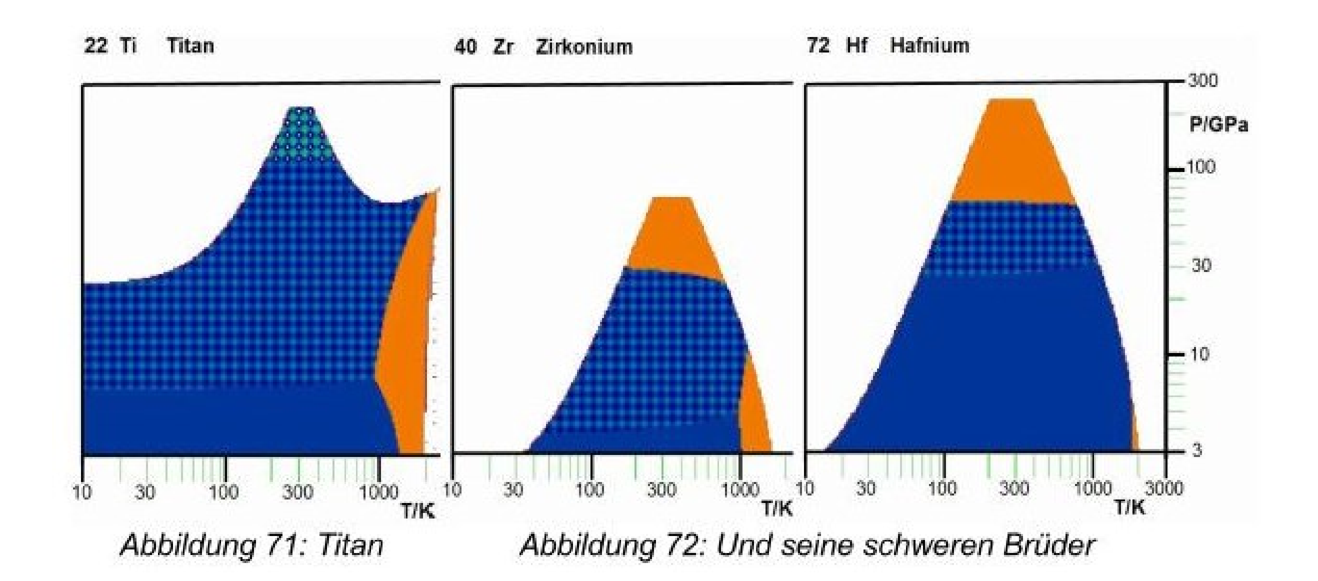


Abbildung 71: Titan Abbildung 72: Und seine schweren Brüder

Das merkwürdige an dieser Struktur sind die zwei verschiedenen hexagonal dicht gepackten Schichten, bei denen die eine nur halb so dicht besetzt ist wie die andere, so als hätte man hier zwei verschiedene Atomsorten mit unterschiedlicher Größe zusammengepackt.

Marie: Ist das nicht wieder so eine Art Symmetriebrechung, wenn hier eine Atomsorte einmal groß und einmal klein erscheint?

Der Alchemist: Ja, dieses Verhalten ist schon so ähnlich wie bei den Peierls-Übergängen. Dort wandert Ladung von einer Bindung zur anderen, so dass eine Bindung stark, kovalent wird und die andere schwach inter-molekular. Hier wird Ladung von den schwachen Bindungen in der halb-besetzten Schicht zu den starken Bindungen in der vollbesetzten Schicht verschoben. Da steckt aber noch mehr dahinter! Wenn man genau hinsieht, und das bedeutet, dass man die Theoretiker mit ihren Modellrechnungen fragen muss, dann werden hier Elektronen aus einem äußeren Bereich in innere unbesetzte Schalen gepresst. Wo diese unbesetzten Schalen herkommen, werde ich euch gleich erläutern. Hier möchte ich euch nur noch darauf aufmerksam machen, dass bei Titan oberhalb 120 GPa noch zwei Phasen mit unterschiedlichen oC4-Strukturen beobachtet wurden. Einige

Theoretikern meinen aber, diese Strukturen seien nur metastabil, als stabile Struktur müßte hier cI2 auftreten[JJ2002]. Auch hier, wie bei Eisen, eine Besonderheit, die nur bei dem ersten, dem leichtesten Element dieser Familie auftritt!

Helen: Ich glaube, ich brauche jetzt wieder eine Pause! Du hast uns gerade so viele Landkarten gezeigt mit so vielen merkwürdigen Strukturen und hattest uns früher doch mal versprochen, auch zu erklären, warum wir diese bunte Welt hier finden.

Der Alchemist: Ja, das stimmt schon. Ich hatte dir ja gesagt, dass wir uns dann den Aufbau der Atome näher ansehen müssen. Dann heben wir uns die beiden äußeren Gruppen der Übergangsmetalle, einmal am rechten Rand, Zink, Cadmium und Quecksilber, sowie am linken Rand Scandium, Yttrium und die Lanthanoiden für später auf, weil ich sie dann auch besser mit Elementen der ersten und zweiten Gruppe vergleichen kann.

Ein Blick ins Innere der Atome

Ich möchte euch jetzt Bilder zeigen, die helfen, Änderungen in den Eigenschaften der Atome unter Druck besser zu verstehen. Dazu wäre es sehr schön, wenn man einfach einen Blick ins Innere der Atome werfen könnte! Die Welt der Atome ist eine Welt, über die wir uns nur verschiedene Bilder selber machen können, denn diese Quantenwelt hat ihre eigenen Gesetze und Regeln, die uns zunächst mal völlig fremd sind. Es war auch ein langes Suchen am Anfang des letzten Jahrhunderts, bis man das Innere der Atome soweit erforscht hatte, dass man halbwegs brauchbare Bilder zur Beschreibung der Atomeigenschaften entwickeln konnte. Durch Experimente von Ernest Rutherford um 1911 war klar geworden, dass die Atome einen winzigen schweren Kern besitzen. Praktisch die ganze Masse (das ganze Gewicht) trägt dieser Kern. Die leichten Elektronen müssen dann irgendwie das Volumen der Atome bestimmen, wobei diese Elektronenhülle genau soviel negative elektrische Ladung trägt, wie im positiv geladenen Kern vereinigt ist. Aber dennoch ist diese Hülle praktisch masselos.

Marie: In der Schule haben wir doch gelernt, dass positive und negative Ladungen sich gegenseitig anziehen. Warum aber fallen die Elektronen der Hülle bei der starken elektrischen Anziehungskraft des Kerns nicht einfach in den Kern?

Der Alchemist: Zunächst dachte man, dass ähnlich wie die Planeten die Sonne umkreisen, ja auch die Elektronen den Atomkern umkreisen könnten, und wenn sie dabei schnell genug fliegen, würden sie auch nicht in den Kern stürzen, ähnlich wie die Planeten ja auch schon seit undenklichen Zeiten unsere Sonne umkreisen. Doch ganz so einfach ging das nicht! Wenn Elektronen sich bewegen, erzeugen sie wie kleine Antennen elektromagnetische Strahlung und

verlieren dadurch Bewegungsenergie. Klassisch betrachtet müssten sie in den Kern stürzen. Jetzt wusste man aber schon damals, dass Elektronen auch Eigenschaften von Wellen besitzen. Dann könnten ja einzelne stabile Bahnen der Elektronen mit ihrem Wellencharakter zusammenhängen. Man wusste auch, dass jede Atomsorte Licht ganz bestimmter Frequenzen absorbieren und abstrahlen kann. Viele Linienspektren der Atome waren gut bekannt. Wie wäre es also, wenn die Energien der einzelnen Lichtquanten genau den Energieunterschieden der einzelnen Elektronenbahnen entsprächen?
Kurz gefasst führten diese Überlegungen zu einer Modellvorstellung über den Atombau, die man als Bohrsches Atommodell bezeichnet und deren wesentliche Aspekte Bild 73 illustriert.

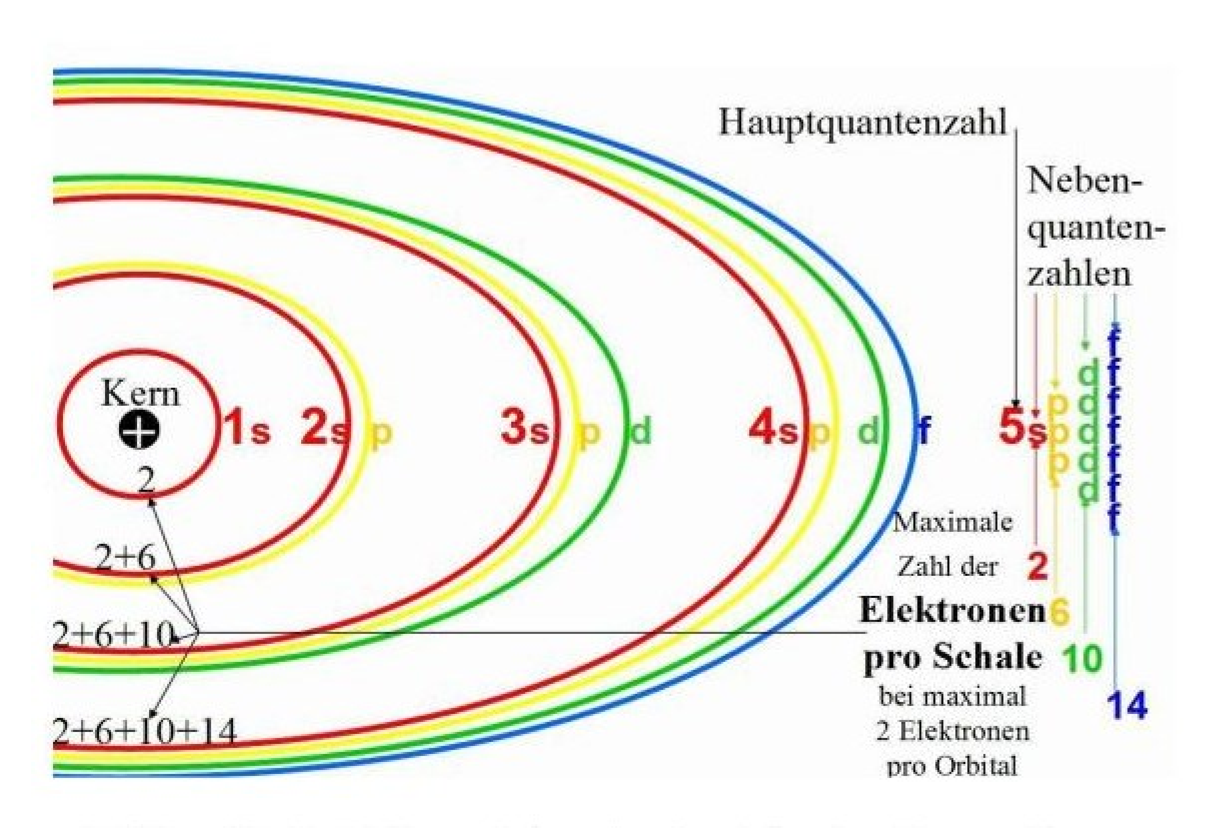


Abbildung 73: Die Elektronenbahnen im alten Bohrschen Atommodel

Wenn es verschiedene Kreisbahnen der Elektronen um den Kern gibt, dann kann man diese Bahnen erst einmal durchnummerieren. Diese Hausnummern nennt man hier Hauptquantenzahlen. Die innerste Bahn trägt die Hauptquantenzahl 1, dann kommt die 2 und so geht es weiter nach außen. In den Spektren hatte man schon gesehen, dass neben dieser groben Unterteilung auch noch Nebenbahnen hinzukommen, so ähnlich als wären neben Kreisbahnen auch noch Ellipsen erlaubt. Da die genaue Form der Bahnen sowieso nicht bekannt war, prägte man für diese Bahnen auch den Begriff “Orbitale“, der wohl bewusst etwas verschwommen war. Die hier rot gezeichneten Kreisbahnen bezeichnete man dementsprechend auch als s-Orbitale, wobei das s was mit single zu tun hatte.
Bei der Besetzung der Orbitale mit Elektronen muss man beachten, dass jedes Elektron eine Art Kompass besitzt, der aber nur nach Norden oder Süden zeigen kann. Statt Kompass sprechen die Physiker hier von Spin nach oben und Spin nach unten. In dieser Quantenwelt gibt es dann eine ganz besondere Regel, die besagt, dass jedes Orbital nur genau ein Elektron mit Spin nach oben und eines mit Spin nach unten aufnehmen kann. Die maximale Zahl der Elektronen in einem s-Orbital ist damit immer 2. Dieses Orbital der ersten Schale bezeichnet man auch als 1s-Orbital.
In der 2. Schale treten neben dem entsprechenden 2s-Orbital noch 3 verschiedene 2p-Orbitale auf. Jedes dieser Orbitale kann wieder mit 2 Elektronen besetzt werden. Die maximale Zahl der Elektronen in dieser Gruppe von p-Orbitalen ist damit also 6. So geht es weiter! In der 3. Schale gibt es neben einem 3s- und drei 3p-Orbitalen auch noch fünf 3d-Orbitale. Die ganze dritte Schale kann damit 2+6+10 = 18 Elektronen aufnehmen. Schließlich kommen bei der 4. Schale noch sieben 4f-Orbitale hinzu mit zusätzlich maximal 14 Elektronen.

Wenn man mit diesem Schalenmodell die Systematik im Periodensystem der Elemente erklären will, muss man noch zusätzlich die Bindungsenergie der Elektronen in den einzelnen Orbitalen beachten. In einem schematischen Bild der Bindungsenergien für die einzelnen Orbitale kann man jedem Orbital eine Treppenstufe zuordnen etwa in der Art der Abbildung 74.

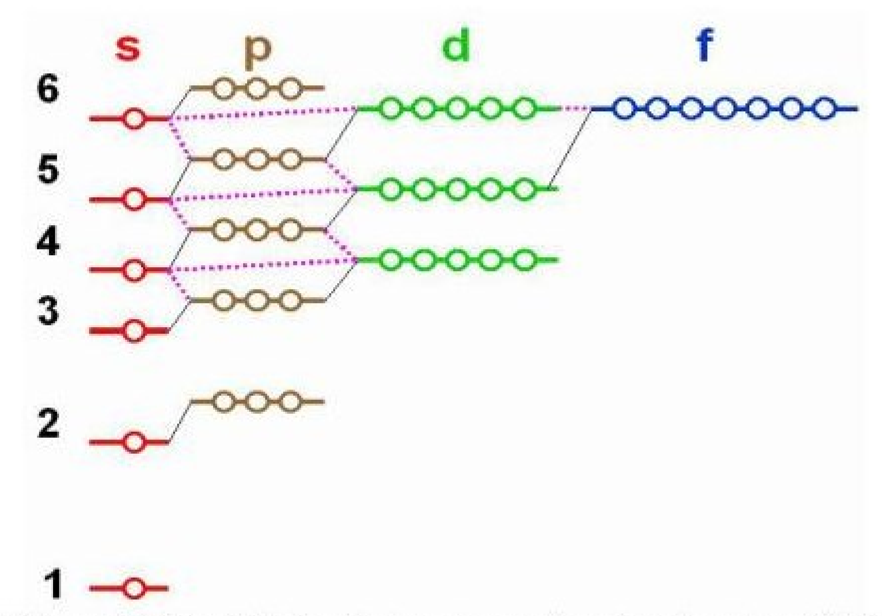


Abbildung 74: Ein Bild der Bindungsenergien der einzelnen Orbitale

Jetzt unterscheiden sich die Kerne der Elemente zunächst einmal in ihrer Ladung oder besser in ihrer Kernladungszahl, die auch angibt, wie viele Elektronen den Kern umkreisen. Mit diesen Elektronen müssen wir jetzt der Reihe nach die Treppenstufen, oder besser gesagt die einzelnen Energieniveaus, besetzen, die ja bestimmten Orbitalen entsprechen.

Bei **Wasserstoff** kommt das eine Elektron auf das unterste 1s-Energieniveau.

Bei **Helium** mit 2 Elektronen wird dieses Niveau und damit die erste Elektronenschale gerade ganz gefüllt. Damit ist Helium auch das erste Edelgas. Mit kleinen Hochzahlen für

die Zahl der Elektronen in einem Orbital nennt man diese Elektronenkonfiguration dann einfach $1s^2$.

Bei **Lithium** mit 3 Elektronen kommt das zusätzliche Elektron auf das 2s-Niveau und damit beschreibt man diese Anordnung als $1s^2 2s^1$ oder auch als $[He]2s^1$.

Bei **Beryllium** mit 4 Elektronen ist das 2s-Niveau gefüllt. Wir haben damit eine $[He]2s^2$-Elektronenkonfiguration. Das 2p-Niveau ist hier noch leer.

Bei **Bor** mit 5 Elektronen beginnt das Auffüllen dieses 2p-Niveaus bis dann bei Neon dieses Niveau und damit die ganze zweite Schale voll gefüllt ist.

So geht es dann bei **Natrium** mit der 3. Schale weiter bis zum Argon, bei dem die 3s- und 3p-Niveaus voll besetzt sind, hierfür schreibt man dann auch $[Ne]3s^2 3p^6$ oder weiter abgekürzt [Ar]. Dabei ist zu bemerken, dass das 3d-Niveau noch nicht besetzt ist. Das nächste Elektron findet seinen Platz in dem 4s-Niveau, das in der Leiter niedriger liegt als das 3d-Niveau. Diese Unregelmäßigkeit in der Besetzung - hier wird ja erst 4s und dann 3d besetzt - ist im Bild 74 mit der violett-gepunkteten Linie hervorgehoben. Damit ist Argon zwar ein Edelgas, aber seine 3d-Niveaus sind doch noch leer. Offensichtlich liegen diese 3d-Niveaus nur knapp über den 4s-Niveaus, denn wenn nach Kalium und Calcium das 4s-Niveau besetzt ist, folgt gleich darauf bei Scandium die Besetzung des 3d-Niveaus. 4p wird erst bei Gallium besetzt, wenn das 3d-Niveau ganz voll ist. Diese Besonderheit in der Anordnung des 3d-Niveaus über dem 4s-Niveau zusammen mit der gleichen Regel für 4d-5s, 5d-6s und 6d-7s erklärt viele Eigenarten der Form des Periodensystems der chemischen Elemente, insbesondere die Tatsache, dass die Gruppe der Übergangsmetalle zwischen die Hauptgruppen-Elemente eingeschoben ist. Wie bei 4s-3d liegt auch bei 5s-4d und 6s-5d jeweils das d-Niveau etwas höher. So zeigen dann auch die jeweils übereinander stehenden 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetalle

alle recht ähnliche Eigenschaften. Für das Verhalten unter Druck ist dabei auch noch wichtig, dass das 3d-Niveau nur wenig über dem 4s-Niveau liegt, während bei 4d-5s und 5d-6s der Energieunterschied etwas größer ist.
Eine letzte Anomalie folgt bei der Besetzung des 4f-Niveaus. Hier geht zunächst bei Lanthan ein Elektron in das ganz leere 5d-Niveau. Dann folgt bei Cer die erste Besetzung des 4f-Niveaus, und erst wenn das 4f-Niveau voll besetzt ist, geht die Besetzung des 5d-Niveaus bei Hafnium weiter. Da die 4f-Orbitale hier weit innerhalb der schon bei Xenon vollgefüllten 5s- und 5p-Orbitale liegen, beteiligen sich die 4f-Elektronen auch kaum an der chemischen Bindung und sorgen so dafür, dass die Elemente der Seltenen Erden sich (bei Normaldruck) meist recht ähnlich verhalten.
Das wären wohl in groben Zügen die wesentlichen Aussagen des Bohrschen Atommodells. Rein empirisch wurde dieses Modell entwickelt, also allein auf der Grundlage von experimentellen Daten über die damals gut bekannte Systematik des Periodensystems zusammen mit den reichen Kenntnissen über die optischen Spektren der Atome. In vieler Hinsicht widersprach aber dieses Modell den Erfahrungen aus der klassischen Physik. Man musste einfach einige neue Annahmen machen, man nennt sie "Bohrsche Postulate", um mit diesen Annahmen gegen alle klassische Erfahrung die experimentellen Beobachtungen zu beschreiben. Das *Was* und *Wie* war hier mal wieder geklärt, es blieb aber die Frage nach dem *Warum*! Einen ersten Hinweis zum tieferen Verständnis lieferte in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts das Bild des Welle-Teilchen-Dualismus.
Mit einer „Wellengleichung" konnte Erwin Schrödinger die Bewegung der Elektronen beschreiben. Weniger anschaulich hatte kurz zuvor Werner Heisenberg mit einer besonderen Matrizenmechanik die Grundlagen für die spätere Quantenmechanik formuliert. Hier eröffnete sich ein riesiges Feld in der Theoretischen Physik, das heute soweit

fortgeschritten ist, dass man nicht nur die Eigenschaften der Atome, sondern auch alle Sorten von chemischen Bindungen und die meisten Eigenschaften der Kristalle mit diesen Methoden sehr genau berechnen und vorhersagen kann.

Marie: Ist das nicht ähnlich wie bei Isaac Newton. Hatten die „Keplerschen Gesetze" nicht ähnlich wie das Bohrsche Atommodell nur eine Beschreibung der Planetenbewegung, aber keine Erklärung geliefert, und erst die Newtonsche Mechanik mit dem von Newton gefundenen Gravitationsgesetz hatte es dann ermöglicht, diese Planetenbewegungen zu verstehen?

Der Alchemist: Das ist ein guter Vergleich! Erst mit den Rechenmethoden der Quantenmechanik konnte man die Eigenschaften dieser Orbitale genauer verstehen. Das Bild der Planetenbahnen für die Elektronen war jetzt in keiner Art mehr haltbar. Im heutigen Bild sind die Elektronen ganz diffuse Wolken, die auch bei den Atomen keine scharfe Oberfläche liefern. Bei den üblichen Bildern der Orbitale werden zwar immer noch scharfe Ränder gezeichnet, weil man ohne diese Ränder oder Oberflächen die übrige Form der Orbitale gar nicht anders darstellen kann. Das ist so ein Problem der Darstellung. Auch diese Orbitale sind diffuse Wolken!

Bei all diesen Schwierigkeiten der Darstellung der Elektronenorbitale vermittelt die Orbitron-Galerie (Bild 75) doch eine recht gute Vorstellung, gerade auch für ein besseres Verständnis der chemischen Bindung. Im Bohrschen Atommodell kann man die Bindung kaum verstehen!

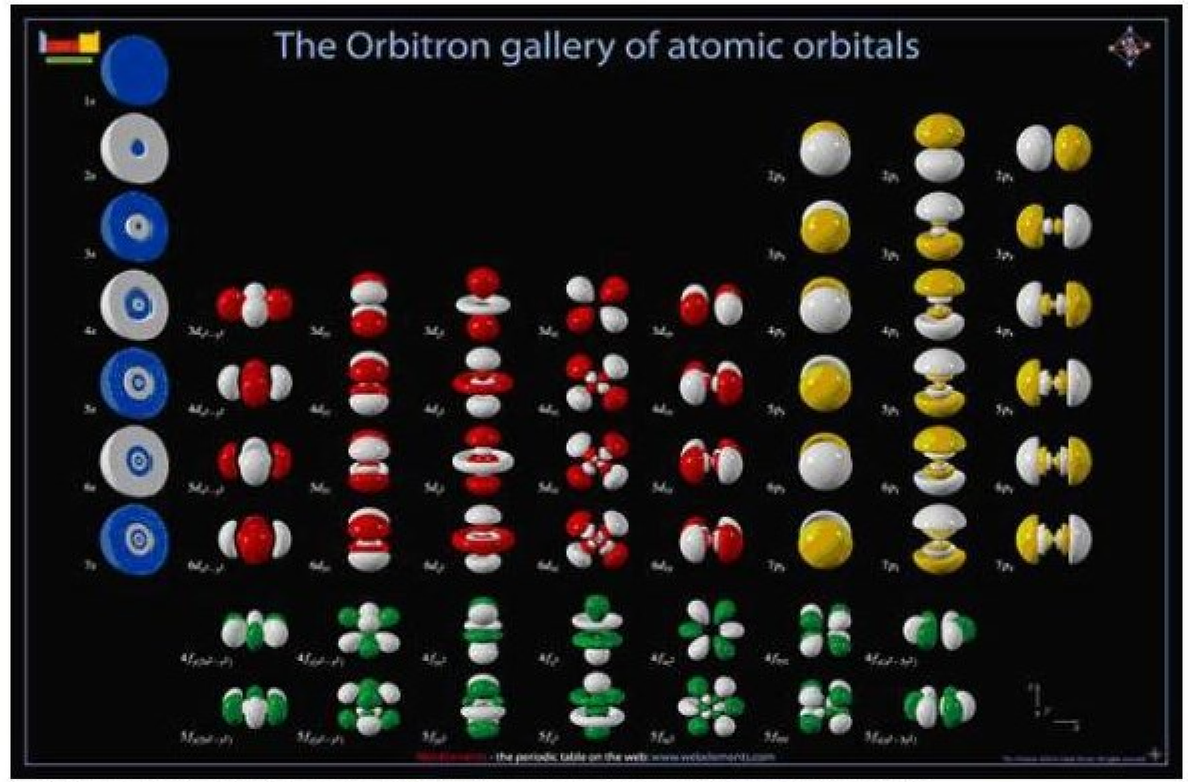


Abbildung 75: Eine moderne Darstellung der Elektronen-Orbitale
©2002 Mark Winter (University of Sheffield). Mit freundlicher Genehmigung des Autors.

Die genaue Beschriftung der einzelnen Orbitale ist in diesem Bild wohl nur sehr schwer zu erkennen. Die aufgeschnittenen Kugeln links in blau stellen die verschiedenen s-Orbitale dar, wobei 2s aus 2 Anteilen besteht, einem blauen, inneren Anteil und einem weißen äußeren. Bei 3s sind es drei Beiträge, bei 4s vier und so geht es dann weiter. Dieser Wechsel zwischen weiß und blau soll hier den Wellencharakter der Orbitale wiedergeben. Blau entspricht dem Wellenberg und weiß dem Wellental. Es ist schon schwer, den Wellencharakter hier gut darzustellen, aber mit den blau-weißen Kugeln für die s-Orbital, den gelb-weißen Hanteln für die p-Orbitale, den 5 verschiedenen rot-weißen Keulen für die d-Orbitale und den 7 noch wilderen Formen für die f-Orbitale sind hier die Formen dargestellt, die bei den chemischen Bindungen für ganz bestimmte Bindungswinkel mit verantwortlich sind. Auch diese Tafel

zeigt schon gleich, dass es schwierig ist, die einzelnen Orbital darzustellen: In der ersten Spalte, die hier den zwei ersten Spalten des Periodensystem entspricht, sind die s-Orbitale, wie schon gesagt, als aufgeschnittene Kugeln dargestellt.

Bei 1s ist diese Füllung rein blau. Bei 2s gibt es einen Wechsel von blau nach weiß. Bei 3s einen weiteren Wechsel nach blau und dann bei 4s, 5s, 6s und 7s jeweils einen weiteren Wechsel. Die Trennflächen zwischen blau und weiß bezeichnet man auch als Knotenflächen, da sie genau den Knotenpunkten einer schwingenden Saite beim Klavier oder bei der Geige entsprechen. Das sind die Stellen der Saite, die bei der Schwingung in Ruhe bleiben, also genau Wellenberg und Wellental trennen. Hier sind es Stellen, an denen die Elektronenwelle ihr Vorzeichen wechselt. Das bedeutet, dass der Nebel der diffusen Wolke sich an dieser Stelle, besser an dieser Knotenfläche, gerade lichtet.

Im Unterschied zu den kugelsymmetrischen s-Orbitalen zeigen die gelb-weißen p-Orbitale senkrecht zur Knotenfläche eine Symmetrieachse . Bei 2px ist das die x-Achse, bei 2py die y-Achse und bei 2pz die z-Achse. Damit seht ihr, wie man sich die drei verschiedenen 2p-Orbitale vorstellt, die zusammen 6 Elektronen aufnehmen können. Sind alle gefüllt, dann sind wir gerade am rechten Rand des Periodensystems angelangt. Bei den d- und f-Orbitalen kommt jeweils eine weitere Knotenfläche dazu, was zu den immer wilderen Formen dieser Orbitale führt.

Wenn ihr hier die alte Regel berücksichtigt, dass jedes Orbital maximal 2 Elektronen aufnehmen kann, dann versteht ihr, warum diese Galerie dem Periodensystem der Elemente so stark ähnelt. Mit diesen Elektronen-Orbitalen der Atome könnt ihr chemische Bindungen jetzt wirklich verstehen! Wenn ich euch noch ein paar einfache Regeln aufzeige, habt ihr den richtigen Reiseführer, der euch auch bei den Landkarten der bunten Welt der Elemente viele Fragen nach dem *Warum* beantwortet.

Als Beispiel für eine kovalente Bindung möchte ich euch erläutern, wie aus den einfach besetzten 1s-Atomorbitalen von zwei Wasserstoff-Atomen bei der Bildung eines Wasserstoff-Moleküls die gemeinsamen Molekülorbitale entstehen (Bild 76):

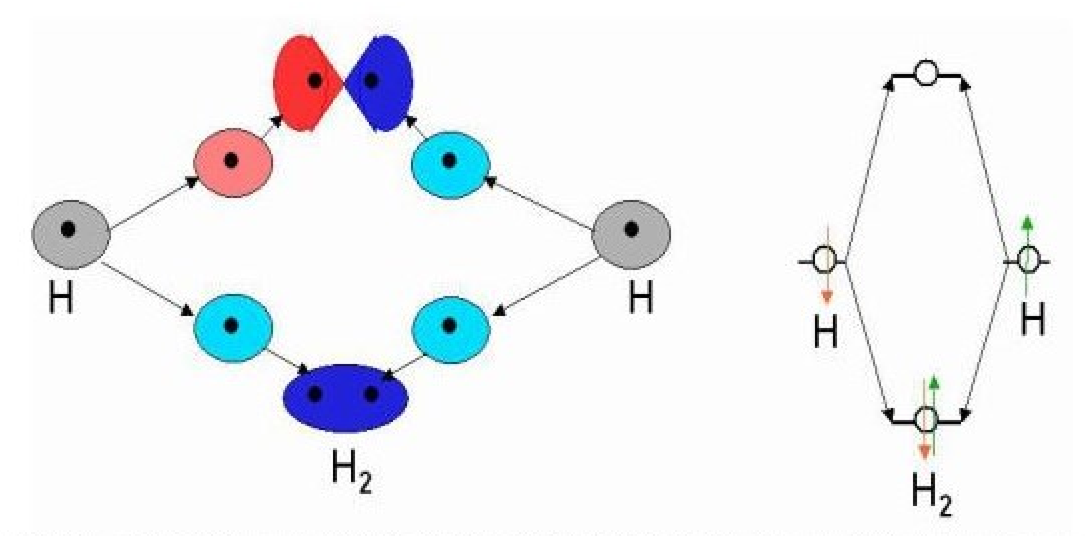


Abbildung 76: Wasserstoff-Molekül mit Molekül-Orbitalen und Energieniveaus

Die beiden grauen Kugeln im linken Teil des Bildes sollen die Wasserstoff-Atome in großem Abstand darstellen. Wenn sich die Atome nähern, müssen die Orbitale Farbe bekennen!

Helen: Was soll das jetzt hier bedeuten?

Der Alchemist: In der Orbitron-Galerie habt ihr gesehen, dass die Orbitale dort aus farbigen Teilen bestehen. Mal war das weiß-blau, mal weiß-gelb, weiß-rot oder weiß-grün. Die Teile haben wir dort mit Wellenbergen und Wellentälern verglichen. Die Wissenschaftler reden hier von der Phase der Wellenfunktion und bezeichnen die Phase beim Wellenberg als positive + Phase und beim Wellental als negative - Phase. Uns genügen hier die unterschiedlichen Farben und die Regel, dass die Bereiche der Orbitale mit unterschiedlicher Farbe immer durch eine Knotenfläche, also einen farblosen Bereich, getrennt werden.

Die Annäherung zweier Wasserstoff-Atome mit gleichen Phasen der Wellenfunktionen seht ihr im unteren Teil dieses

Bildes. Im oberen Teil sind die beiden Phasen verschieden. Unten entsteht bei der Überlagerung der beiden Atom-Orbitale ein Molekül-Orbital mit viel Ladungsdichte in der Mitte, die beide Atomkerne anzieht. Im oberen Bild fehlt diese Elektronendichte in der Mitte und die Atomkerne stoßen sich dadurch ab. Das untere Molekül-Orbital ähnelt einem s-Orbital, das obere eher einem p-Orbital. Die Energie dieser beiden Molekül-Orbitale, des bindenden, s-artigen unten und des abstoßenden, p-artigen oben, hängt natürlich vom Abstand der beiden Atomkerne ab, und dieser Abstand stellt sich so ein, dass im unteren Fall gerade ein Maximum an Bindungsenergie gewonnen wird, während im oberen Fall keine Bindung zustande kommt. Wenn die beiden bei zwei H-Atomen vorhandenen Elektronen das bindende Molekül-Orbital besetzen, ist dieses gerade voll gefüllt. Dabei müssen natürlich wieder die Spins (die Kompassnadeln) der beiden Elektronen in unterschiedliche Richtung zeigen. Bei gleichen Spins müsste ein Elektron das obere anti-bindende Orbital besetzen. Anziehung und Abstoßung würden sich weitgehend kompensieren. Die Atome würden wieder auseinander fliegen. Diese Situation tritt gerade auf, wenn wir im obigen Bild zwei Helium-Atome wählen, die jetzt mit insgesamt 4 Elektronen diese Molekül-Orbitale besetzen. Bei Helium wären 2 Elektronen in dem bindenden Orbital und 2 Elektronen in dem anti-bindenden Orbital. Anziehung und Abstoßung heben sich dabei weitgehend auf. Was bleibt, sind dann die schwachen Van-der-Waals-Kräfte, die typisch für die schwache Bindung bei den Edelgasen sind und dort dafür sorgen, dass diese Gase schon bei so tiefen Temperaturen verdampfen.

Marie: Das Bild mit den bindenden und anti-bindenden Molekül-Orbitalen gefällt mir! Und die Besetzungsregeln sind ja die gleichen, wie bei den Atom-Orbitalen. Aber wie sieht das aus, wenn wir nicht zwei Atome sondern die riesige Zahl von Atomen in einem Kristall betrachten?

Der Alchemist: Im Wesentlichen brauchst du nur noch eine zusätzliche Regel! Bei den zwei Wasserstoff-Atomen entstanden aus den beiden 1s-Orbitalen der Atome genau 2 Molekül-Orbitale, das bindende und das anti-bindende. Genau so war es bei Helium, nur dass hier durch die volle Besetzung dieser Orbitale keine Bindung zustande kam. Damit blieb der Abstand zwischen den Helium-Atomen groß und der Energie-Unterschied zwischen den beiden Orbitalen klein. Wenn du den Abstand zwischen den Helium-Atomen durch äußeren Druck vorgeben kannst, dann muss auch diese Aufspaltung zwischen bindenden und anti-bindenden Molekül-Orbitalen größer werden. Dabei funktioniert das aber mit zwei einzelnen Helium-Atomen nicht so einfach. Im festen Helium geht das schon eher, nur hast du dann keine zwei isolierten Helium-Atome mehr, sondern gleich 12 nächste Nachbarn, die bei der Bildung der Molekül-Orbitale mitmischen wollen. Dann musst du eben in dem Bild oben zwischen den bindenden und anti-bindenden Molekül-Orbitalen noch weitere 10 Molekül-Orbitale dazwischen einzeichnen. Schließlich spielen aber auch noch die weiter entfernten Nachbarn mit und füllen das Band dazwischen dicht mit entsprechend vielen Orbitalen, die mit den vorhandenen Elektronen zu besetzen sind. So kommt man bei den Edelgasen von den scharfen Energieniveaus der Atome zu breiten Bändern, die entweder voll besetzt oder völlig leer sind, und die man genau den Atom-Orbitalen zuordnen kann, wie es das nächst Bild 77 zeigt.

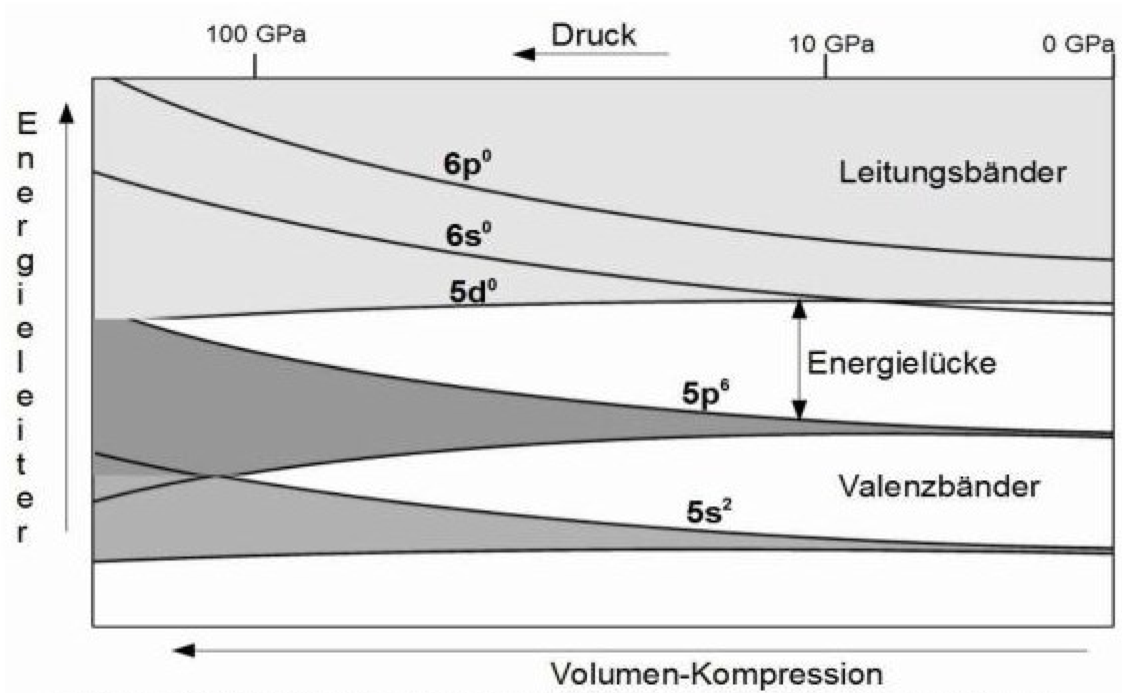


Abbildung 77: Besetzte und unbesetzte Bänder von Xenon unter Druck

Helen: Das war jetzt aber mal wieder ein dickes Paket!
Der Alchemist: Schon gut, schon gut!
Jetzt haben wir das letzte Kapitel im Reiseführer auch erledigt und können mit viel besserem Hintergrundwissen „Die bunte Welt der Elemente“ ordnen. Ein erstes Beispiel liefert euch das Bild 77, das sich mit der Elektronenstruktur von Xenon unter hohem Druck befasst und die Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen aus den späten 60er Jahren illustriert[Ro1968]. Zunächst seht ihr am rechten Rand einen Teil aus der Energieleiter für die Elektronenzustände von freien Xenon-Atomen. Die obersten besetzten Zustände sind hier einmal die vollbesetzten $5s^2$-Orbitale und etwas höher die vollbesetzten $5p^6$-Orbitale. Darüber liegen die unbesetzten Zustände von $5d^0$, $6s^0$ und $6p^0$. Wenn die Atome hier unter Druck dichter zusammen rücken, verbreitern sich die atomaren Energieniveaus zu immer breiteren Bändern. Das oberste besetzte Band bezeichnet man als Valenzband, da es die Valenz oder

Wertigkeit des Atoms bestimmt. Die nicht-besetzten Zustände bilden das Leitungsband. Den Bereich zwischen Valenzband und Leitungsband bezeichnet man als Energielücke oder auch als Bandlücke. Durch passendes Licht oder andere äußere Anregungen kann man hier Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anheben. Sind die Elektronen erst mal im Leitungsband eines Kristalls, dann können sie sich dort weitgehend frei bewegen und einen elektrischen Strom leiten, daher der Name Leitungsband.

Marie: Dieses Bild hier zeigt aber noch mehr!

Der Alchemist: Unter zunehmendem Druck werden alle Bänder immer breiter und beginnen dann irgendwo sich zu überlappen. Hier sieht man, dass zunächst die Unterkante des leeren 5d-Bandes unter die Unterkante des 6s-Bandes absinkt. Das soll so bei etwa 10 GPa passieren. Bei höherem Druck, etwa im Bereich um 300 GPa, soll nach diesen Rechnungen eine Überlappung von Valenzband und Leitungsband erfolgen. Die Energielücke schließt sich und die Elektronen werden frei beweglich. Xenon wird hier ein Metall!

Bei dieser Verbreiterung und Überlappung der Bänder fließen Elektronen aus dem zunächst voll besetzten $5p^6$-Valenzband in das noch leere $5d^0$-Leitungsband. Damit hat man an dieser Stelle sowohl für die 5p wie für die 5d Elektronen in ihren Bändern freie Plätze für die Bewegung dieser Leitungs-Elektronen. Teilweise gefüllte Bänder sind gerade das Kennzeichen der Metalle. Wie bei einem See die Wasserkante ist hier die Oberkante der besetzten Zustände in dem Leitungsband ein Bereich, der einen besonderen Namen bekommen hat. Man nennt diese Besetzungsgrenze auch Fermi-Kante oder Fermienergie nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi, der viel zu dem Verständnis der Quanten-Physik beigetragen hat. Nur wenn die Fermienergie in einem Band von erlaubten Zuständen liegt, haben wir ein

Metall mit frei beweglichen Elektronen genau an dieser Kante.
Doch schon vorher, allein wenn sich das leere 5d-Band dem besetzten 5p-Band nähert, beginnen die entsprechenden Atom-Orbitale sich gegenseitig zu beeinflussen. Wir haben ja hier keine freien Atome mehr, sondern einen Kristall mit seinen Bändern. Diesen Einfluss der leeren 5d-Bänder bei Xenon und der entsprechenden leeren 4d-Bänder bei Krypton habt ihr in den Landkarten von Xenon und Krypton schon gesehen. Der Übergang von der hoch symmetrischen cF4-Struktur zu hP2-Struktur in diesen Elementen unter Druck kann gut durch diese schwache Mischung verschiedener Orbitale erklärt werden.
Bei Argon mit seinem leeren 3d-Band kann man wohl einen ähnlichen Übergang bei deutlich höherem Druck erwarten. Anders sieht das bei Neon aus. Über dem vollen 2p-Band gibt es dort kein leeres d-Band, und das 3s-Band ist noch sehr weit weg. Neon ist damit wohl das Element, das am spätesten metallisch wird, man sagt, noch später als Helium!
Ihr könnt hier aber noch eine andere Regel erkennen!
Stickstoff, Sauerstoff und Fluor zeigen unter Druck ein ganz anderes Verhalten als ihre schweren Geschwister. Hier findet ihr die Erklärung! Bei diesen Elementen fehlen die leeren d-Bänder, die bei den schweren Geschwistern unter Druck die Phasenübergänge mitbestimmen. Die Mischung von 3p-3d, von 4p-4d und von 5p-5d erklärt die stärkere Ähnlichkeit der schweren Geschwister untereinander.
Erinnert ihr euch noch daran, dass wir bei den ersten Übergangsmetallen in der Titan-Familie einige Besonderheiten gesehen haben. Die hP3 oder ω-Titan-Struktur trat hier bei allen Mitgliedern dieser Familie unter Druck auf. Das besondere an dieser Struktur ist gerade, dass es hier zwei unterschiedliche Gitterplätze gibt, die ganz verschiedenen Atomradien entsprechen, so als gäbe es zwei unterschiedliche Atom-Sorten. Wie könnt ihr verstehen, dass

in einem Kristall nebeneinander die gleichen Atome so unterschiedlich auftreten, mal groß und mal klein?

Auch hier hilft euch Bild 77. Dort seht ihr, dass die Unterkante des 5d-Bandes unter Druck unter die Unterkante des 6s-Bandes absinkt. Wenn jetzt gerade bei den Übergangsmetallen zwei s-Elektronen pro Atom zur Verfügung stehen, dann zeigt dieses Bild, dass unter Druck mehr und mehr s-Elektronen in d-Zustände übergehen. Kurz spricht man hier von sd-Transfer. Besonders wichtig wird dieser sd-Transfer bei den Alkali- und Erdalkali-Metallen unter Druck. Aber auch bei der Titan-Gruppe liefert diese Änderung in der Bandbesetzung die Erklärung für das besondere Verhalten unter Druck. Man stellt sich vor, dass es günstiger ist, bei dem sd-Transfer gleich eine Gruppe von Atomen ordentlich mit d-Charakter zu versorgen und der anderen Gruppe mehr s-Charakter zu belassen. Teilen ist ja manchmal gar nicht so einfach! Da hilft dann erst noch höherer Druck, der allen genügend d-Elektronen zur Verfügung stellt, um wieder einfachere Strukturen wie die cI2-Struktur bei Zirkonium und Hafnium zu stabilisieren. Die nicht ganz dicht gepackte cI2-Struktur weist weiter darauf hin, dass eben nur wenige d-Elektronen an dieser Bindung teilnehmen.

Hat euch das bisschen Theorie geholfen, das *Warum* hinter den Beobachtungen besser zu verstehen?

Ohne die Grundlagen der quantenmechanischen Rechnungen käme man hier nicht so weit. Auch wenn nicht für jeden Einzelfall solche Rechnungen vorliegen, ermöglichen diese Bilder doch, solidere Vorhersagen über das Hochdruck-Verhalten der Elemente zu wagen.

Die weichen Kandidaten

Jetzt möchte ich unsere Reise an einer ganz anderen Ecke fortsetzen, ganz links bei den Alkalimetallen.
Ihr wisst, dass diese Elemente alle nur ein Valenzelektron außerhalb der darunterliegenden abgeschlossenen Edelgasschale besitzen. Damit spürt das äußere Elektron im wesentlichen nur die Anziehung von einer positiven Kernladung und breitet sich weit außerhalb der abgeschlossenen Edelgasschale aus. Die schwache Bindung dieses einen Elektrons führt damit zu einem großen Atomradius, einem großen Atomvolumen und einer besonderen Weichheit, einer großen Kompressibilität. Damit könnt ihr erwarten, dass wir hier im Druckbereich der Diamantstempel-Technik besonders bunte Landkarten finden. Schaut euch doch nur das nächste Bild 78 für Lithium (Li) und Natrium (Na) an!

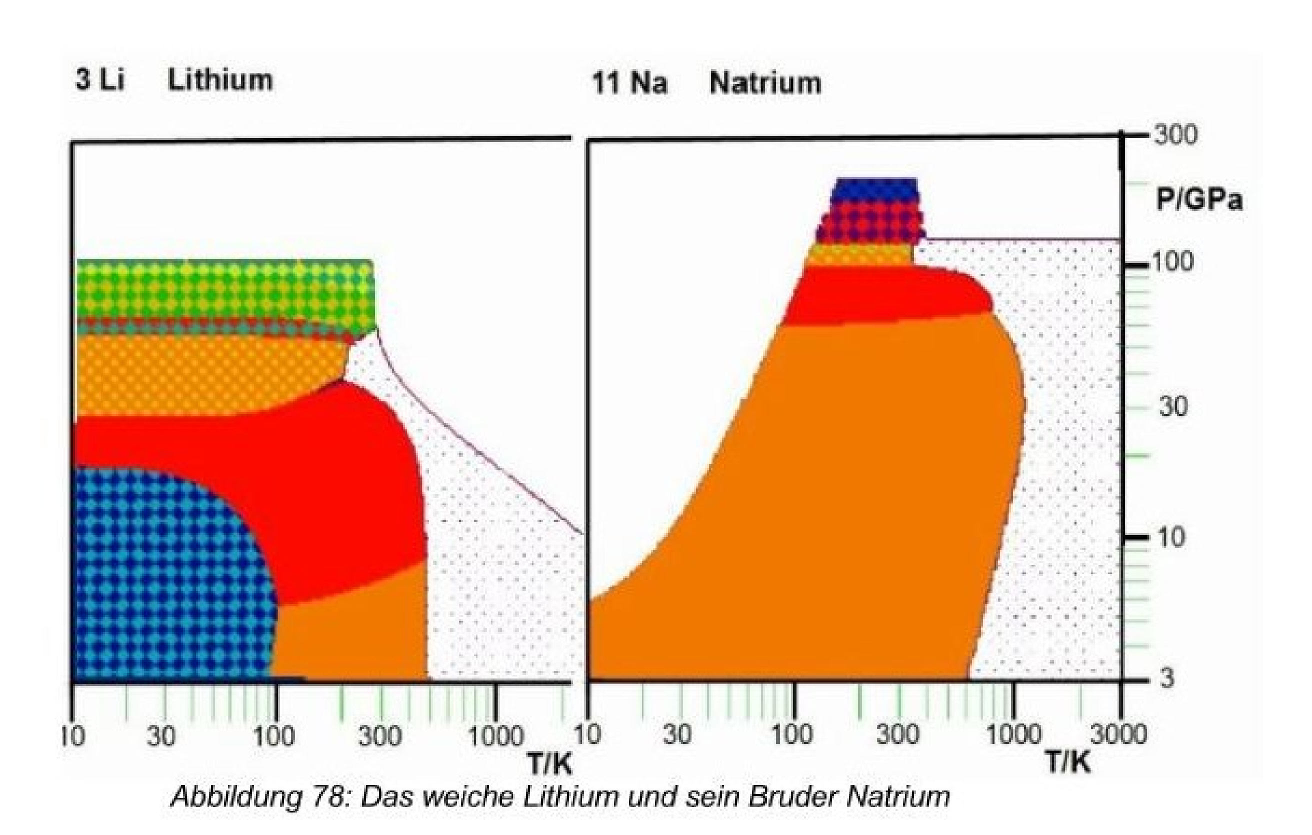


Abbildung 78: Das weiche Lithium und sein Bruder Natrium

Marie: Ja dieses Bild ist schon besonders bunt mit ein paar neuen Mustern, aber auch mit vielen weißen Flächen!
Der Alchemist: In der Tat! Das Arbeiten mit diesen chemisch sehr aggressiven Metallen ist gar nicht so einfach! Bei Lithium braucht man einige Tricks, um es in der Diamantstempel-Zelle nicht zu verlieren. Ganz leicht gibt Lithium sein Valenzelektron ab und wird dann zu einem besonders kleinen Ion, das einfach durch den Diamant entweicht. Ihr kennt ja die Lithium-Ionen schon von euren Lithium-Akkus. Dort nutzt man gerade aus, dass Lithium-Ionen so beweglich sind.
Damit versteht ihr, warum bei Lithium nur 130 GPa erreicht wurden, und das vor allem bei tiefen Temperaturen, wo Lithium etwas harmloser ist. Hier gibt es auch noch einige Nüsse zu knacken!
Zunächst seht ihr bei Lithium bei niederem Druck und tiefen Temperaturen eine dichte Kugelpackung, hR9, die bei Zimmertemperatur einer offeneren cI2-Struktur weicht. Die Schmelztemperatur ist hier besonders niedrig und steigt auch mit zunehmendem Druck zunächst nur bis zu einem Maximum bei 527 K (254°C). Das ist wieder so eine Besonderheit, die andeutet, dass bei etwas höherem Druck eine Phasenumwandlung erfolgen sollte. Und in der Tat fand man bereits bei 7,5 GPa einen Übergang zur dicht gepackteren cF4-Struktur. Mit hR1 folgt dann bei 39 GPa eine Struktur, die einer einfachen Verzerrung der cF4-Würfel entlang der Raumdiagonale entspricht. Hier wird die Symmetrie erniedrigt, was wieder auf Änderungen in der Elektronenstruktur hinweist.
Marie: Was kann sich denn bei dem einen Valenzelektron schon ändern?
Der Alchemist: Wenn ihr euch das Energieschema der Elektronenschalen im Bild 74 noch mal anseht, kann sich hier das einfach-besetzte 2s-Orbital mit Anteilen von unbesetzten 2p-Orbitalen mischen. Die Unterkante des 2p-Bandes fällt unter die Unterkante des 2s-Bandes ähnlich wie die

Unterkanten von 5s und 5p bei Xe in Bild 77. Das ist so eine Regel, die Theoretiker gut begründen. Dieser Effekt ist gerade bei Lithium besonders stark. Die Experten sagen, das liegt zum großen Teil an der Orthogonalität von 1s- und 2s-Orbitalen. Doch das ist eine längere Geschichte, die wir uns hier wohl schenken können.
Schaut lieber noch mal, was sich bei Lithium und dann bei Natrium sonst noch alles tut! Bei Lithium kommt nach hR1 gleich noch die ungewöhnliche cI16-Struktur, die über kleine Verzerrungen eng mit cI2 verwandt ist. In diesem Bereich ist die Schmelzkurve bis auf 200 K (-73°C) abgesunken und steigt dann zunächst flach und später steiler an, in einem Bereich mit drei neuen Phasen oC88, oC40 und oC24. Diese Strukturen treten nur bei Lithium auf, und was danach kommt, ist völlig offen!
Helen: Vielleicht hilft hier ein Blick auf Natrium?
Der Alchemist: Natrium startet zunächst mal recht einfach. Nach einem weiten cI2-Bereich erfolgt ähnlich wie bei Lithium eine Umwandlung in die dichtere cF4-Struktur, ganz wie man es normalerweise erwartet. Das ungewöhnliche Absinken der Schmelztemperatur mit zunehmendem Druck deutet aber auch schon wieder an, dass noch etwas Besonderes kommen muss! Und in der Tat wird es hier recht abwechslungsreich! Die cI16-Struktur der nächsten Phase kennt ihr schon von Lithium. Dann folgt die hier erstmals auftretende oP8-Struktur, danach ein Wirt-Gast-Gitter und mit hP4 auch noch etwas Besonderes. Bei tiefen Temperaturen findet man neben der einfachen hP2-Struktur noch tI50 und bei hohen Temperaturen gibt es zusätzlich die einmalige mP512-Struktur. Das ist schon eine wilde Strukturfolge, die es sonst nirgendwo gibt, wobei die hP4-Struktur bisher nur berechnet ist[ME2009].
Marie: Sind das jetzt schon die Einflüsse der leeren 3d-Orbitale hier?
Der Alchemist: Gut möglich, aber von den Theoretikern ist das bisher noch nicht so richtig untersucht.

Auch bei Kalium (K) und Rubidium (Rb), den nächsten beiden schwereren Elementen der Alkalimetalle, geht es ähnlich bunt zu, wie ihr im nächsten Bild seht.

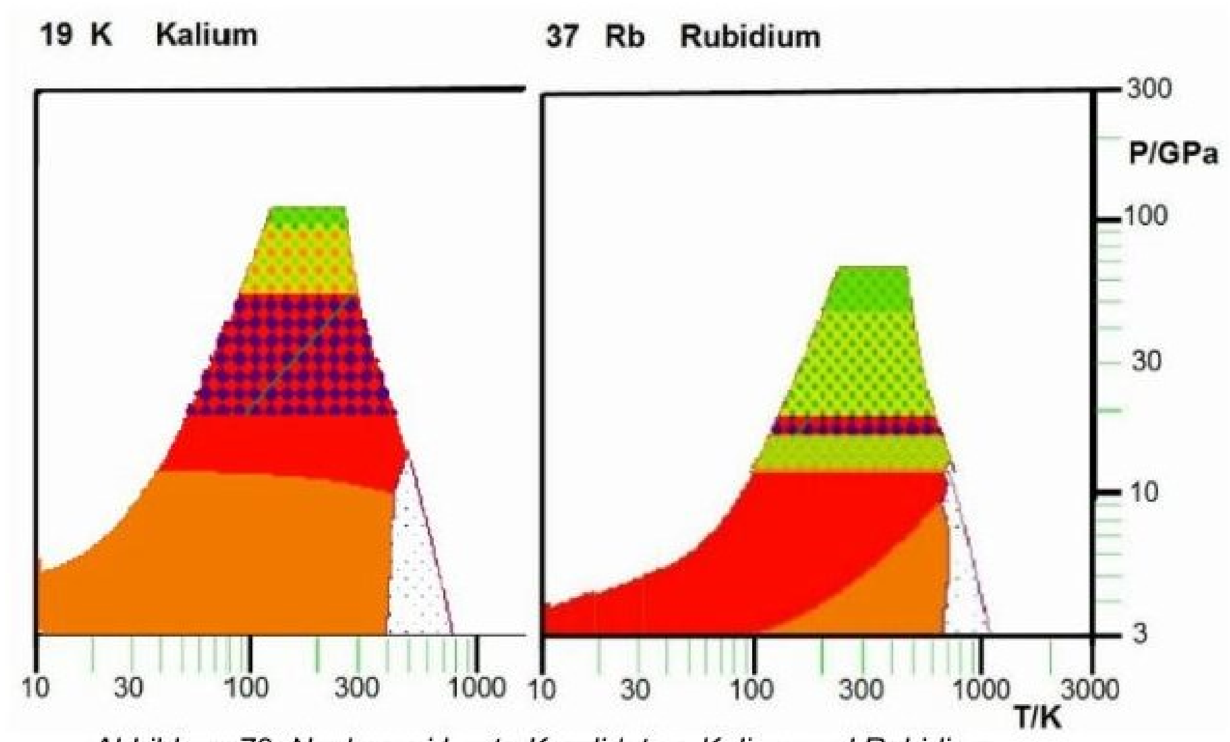


Abbildung 79: Noch zwei bunte Kandidaten, Kalium und Rubidium.

Beide Elemente starten wieder mit cI2 und cF4. Bei Kalium kommt dann eine Wirt-Gast-Struktur. Bei Rubidium zunächst noch die ungewöhnliche oC52-Struktur, bevor auch hier eine Wirt-Gast-Struktur folgt. Dann geht es bei Kalium ähnlich weiter wie bei Natrium mit der besonderen oP8-Struktur und schließlich folgen bei Kalium wie bei Rubidium die hier auch nicht erwarteten Strukturen tI4 und oC16. Ein Bild der Wirt-Gast-Struktur von Rubidium-VI hatten wir ja schon in der Abbildung 27 gesehen. Bei anderen Elementen sind diese Wirt-Gast-Strukturen meist ähnlich aufgebaut. Bei genauerer Betrachtung erkennt man feine Unterschiede.
Cäsium (Cs), der schwerste Kerl in dieser Gruppe, wirkt jetzt mit seinem Phasendiagramm im nächsten Bild fast schon normal!

55 Cs Cäsium

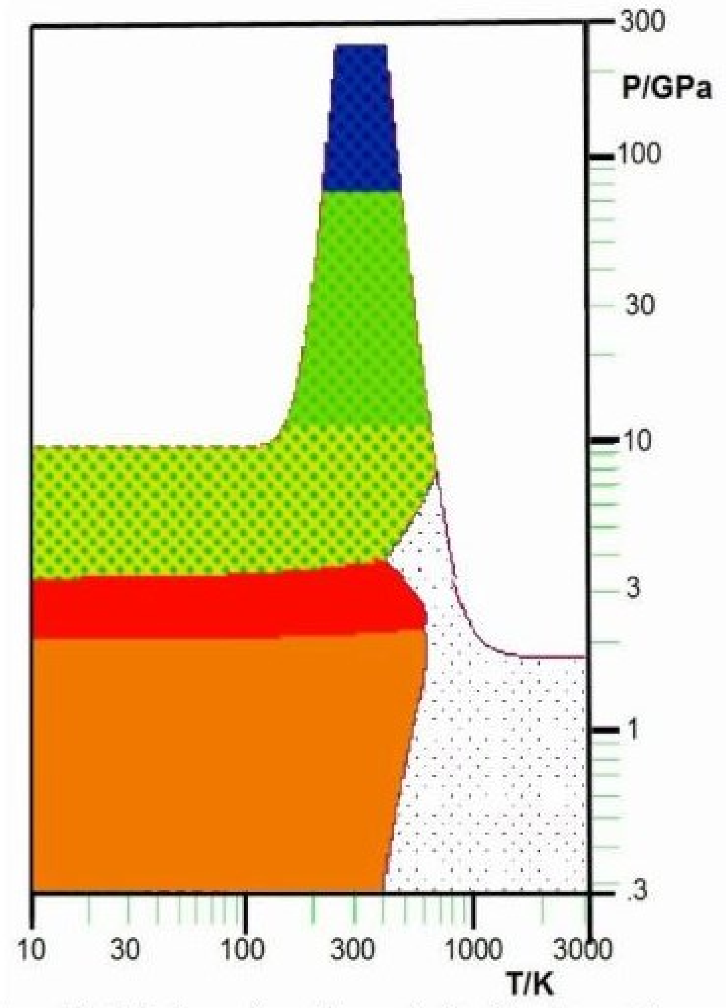


Abbildung 80: Cäsium, der schwerste Kerl in dieser Gruppe

Wieder seht ihr am Anfang cI2, dann cF4 mit einem tiefen Absinken der Schmelztemperatur, dann folgt die oC16-Struktur und hier auch wirklich gemessen hP4. Der Stabilitätsbereich von oC84 am Minimum der Schmelzkurve ist dabei so klein, dass er im Bild 80 nicht zu sehen ist. Auch hier ist wenig über das Verhalten bei hohem Druck und hohen oder niederen Temperaturen bekannt. Da könnten sich noch einige besondere Strukturen verbergen!

Marie: Willst du uns damit sagen, dass dieser Bereich des Periodensystems noch ein gutes Feld für moderne Alchemisten wäre?

Der Alchemist: Viele Fragen sind hier noch offen! Bei Natrium gibt es erste Hinweise darauf, dass die ab 180 GPa auftretende hP4-Phase gar kein Metall mehr ist. Die Probe wurde transparent![ME2009]. Für Theoretiker sind auch die vielen neuen Wirt-Gast-Gitter und ebenso die modulierten Gitter so überraschend, dass die Gründe für das Auftreten dieser merkwürdigen Strukturen bei weitem noch nicht verstanden sind. Mit der Zunahme an d-Elektronencharakter werden die Alkalimetalle in mancher Hinsicht zu Übergangsmetallen.

Marie: Willst du damit sagen, hier wurde unter Druck aus Alkalimetallen Gold gemacht!

Der Alchemist: Ein gutes Bild für Journalisten! In der Geheimsprache der modernen Alchemisten redet man von s-d-Transfer, womit man ausdrücken will, dass die Elektronen in den Leitungsbändern dieser Metalle ihren s-Charakter zum größten Teil verlieren, p-Charakter behalten und d-Charakter gewinnen.

Marie: Das ist ja spannend, gibt es das noch wo anders?

Der Alchemist: In der rechten Nachbargruppe der Alkalimetalle, bei den Erdalkalimetallen, sind diese Effekte noch viel stärker! Schaut euch doch nur die nächsten Bilder an!

Die Erdalkalimetalle, die Nachbarn der Übergangsmetalle

Die leichten Mitglieder der Erdalkali-Familie, Beryllium (Be) und Magnesium (Mg), verhalten sich noch recht normal (Bild 81).

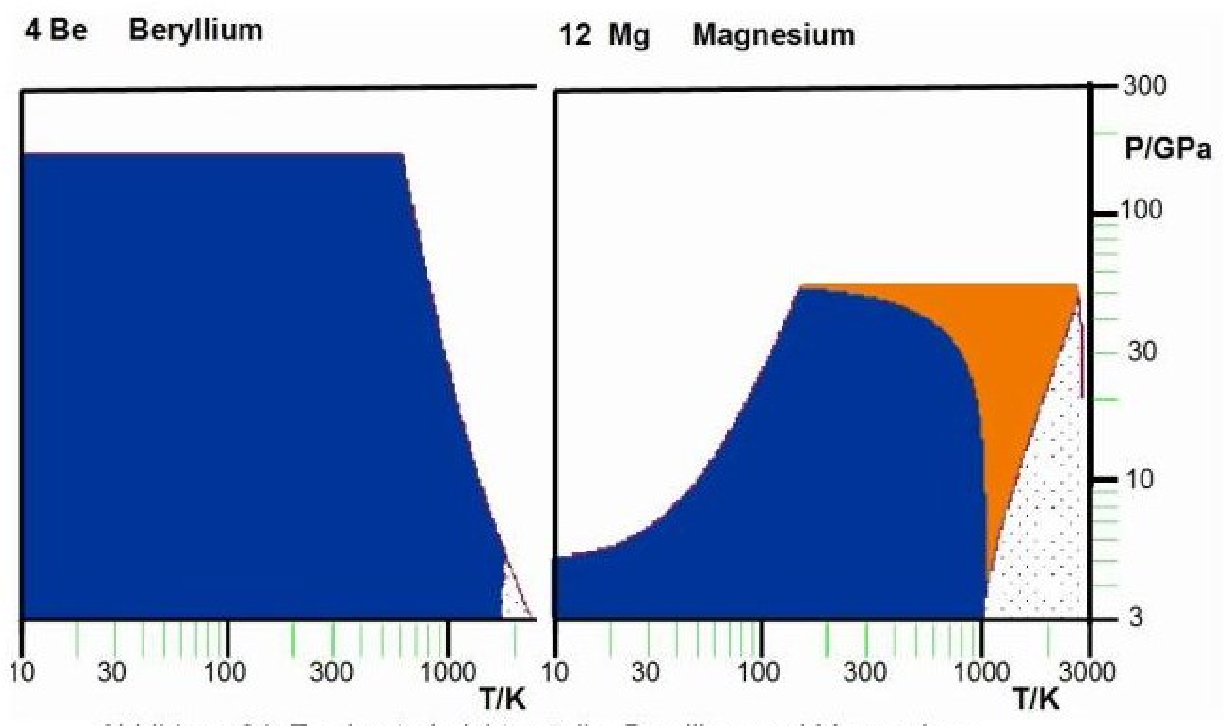


Abbildung 81: Zwei gute Leichtmetalle, Beryllium und Magnesium

Im Gegensatz zur üblichen Anordnung im Periodensystem sollte man sie aber mit ihrer hP2-Struktur über Zink (Zn) und Cadmium (Cd) einordnen, die ebenfalls diese Struktur besitzen. In meinem Periodensystem, der Zustandssäule im Garten (Bild 1) und bei der bunten Welt der Elemente (Bild 2) überspannen diese beiden Elemente deshalb den ganzen Bereich von Lithium bis Bor beziehungsweise von Natrium bis Aluminium.
Ein bisschen merkwürdig ist nur, dass Magnesium unter Druck aus der dichtgepackten hP2-Struktur in die offenere

cI2-Struktur wechselt. Etwas ähnliches kennt ihr von der Titan-Familie.
Bei Calcium und Strontium seht ihr zunächst einen Wechsel von cF4 nach cI2.

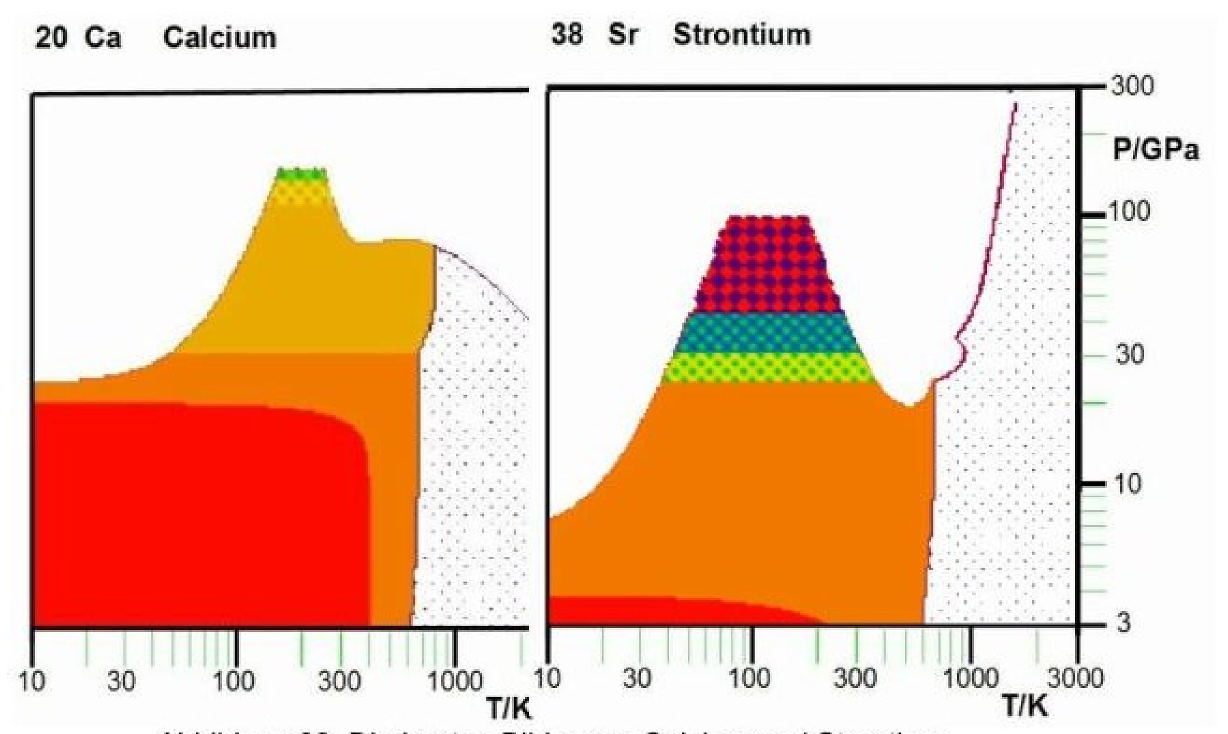


Abbildung 82: Die bunten Bilder von Calcium und Strontium

Das ist gerade andersherum als bei den Alkalimetallen, wo die Folge cI2 - cF4 lautete
Die offenere cI2-Struktur folgt bei Ca und Sr auf die dichtgepackte cF4-Struktur, und dann kommt noch mehr Farbe hier ins Spiel, bei Calcium mit cP1, tP8, oC8, oP4 und einem Wirt-Gast-Gitter (tP128), bei Strontium mit tI4, einer modulierten Struktur und ebenfalls einem Wirt-Gast-Gitter. Darüberhinaus wurden bei Calcium im Bereich tieferer Temperaturen auch noch zwei Phasen gefunden, die mit den Strukturen tI4 und oC2 leichten Verzerrungen der ungewöhnlichen cP1-Struktur entsprechen.

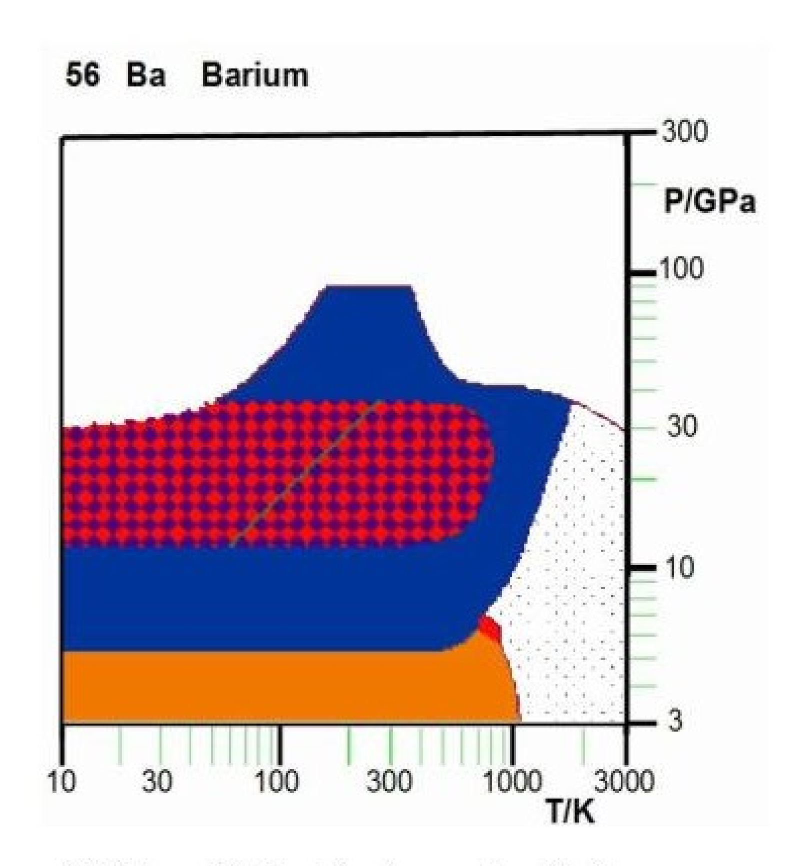


Abbildung 83: Und das besondere Barium

Bild 83 zeigt bei Barium (Ba), dem schwersten Element dieser Gruppe, noch weitere Besonderheiten. Zunächst beginnt Barium ähnlich wie Calcium und Strontium mit der cI2-Struktur. Die starke Abnahme der Schmelztemperatur mit zunehmendem Druck weist darauf hin, dass mindestens eine weitere Phase auftauchen sollte. Bei Zimmertemperatur erfolgt die erwartete Umwandlung bei 5,5 GPa in eine hP2-Struktur. Zusätzlich zeigt sich im Minimum der Schmelzkurve als kleine Insel eine cF4-Struktur. Die hP2-Struktur könnte man zunächst als recht normale Hochdruckstruktur ansehen, nur das c/a-Verhältnis der Achsen c senkrecht und a in der hexagonalen Grundfläche ist ungewöhnlich klein, viel kleiner als bei einer dichtesten Kugelpackung. Es nimmt sogar noch ab, wenn man sich bei Zimmertemperatur dem nächsten Bereich mit verschiedenen Wirt-Gast-Strukturen annähert. Mit zunehmender Temperatur steigt dieses c/a-Verhältnis an,

wird also normaler und erreicht bei Drücken oberhalb 50 GPa weitgehend den Wert für dichteste Kugelpackungen. Die vielen verschiedenen Wirt-Gast-Strukturen, die hier nur als einheitliches Feld dargestellt sind, werden ganz vom hP2-Bereich eingerahmt. Sie sind offensichtlich nur bei hinreichend niedrigen Temperaturen stabil!

Helen: Was willst du damit sagen?

Der Alchemist: Die verschiedenen Wirt-Gast-Strukturen sind recht kompliziert aufgebaut. Je mehr die Atome mit zunehmender Temperatur zittern und schwingen, je mehr das ganze Gitter wackelt und je mehr die Leitungselektronen hier herum schwirren, um so schwieriger wird es für komplexe Kristallstrukturen mit ihrer Stabilität. Dieser abgegrenzte Bereich bei Barium ist dafür ein gutes Beispiel! Da die Schmelzkurve für die hP2-Hochdruckphase wieder normal ansteigt, möchte man annehmen, dass damit der Bereich der Anomalien beendet ist. Weitere Überraschungen, besonders bei tiefen Temperaturen, sind jedoch nicht auszuschließen!

Nach diesen wilden Phasendiagrammen der schweren Erdalkalimetalle möchte ich noch die leichten Elemente dieser Gruppe, Beryllium und Magnesium, mit den Elementen der IIB-Übergangsmetalle, Zink (Zn), Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg) vergleichen. Bild 84 für Zink und Cadmium ist äußerst monoton! Hier tut sich nichts, so weit die Daten reichen. Die große Ähnlichkeit mit den leichten Erdalkalimetallen, Beryllium und Magnesium, ist aber nicht zu übersehen.

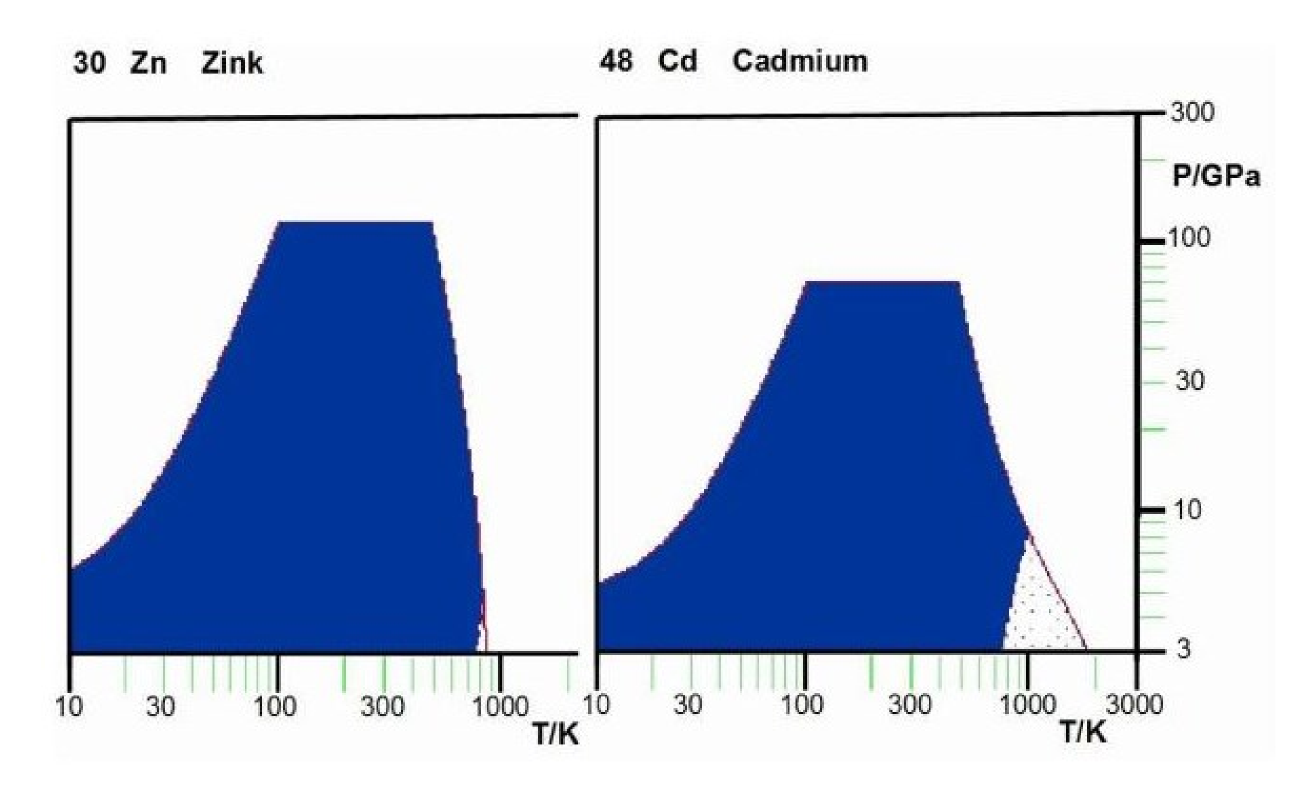


Abbildung 84: Zink und Cadmium aus der IIB-Gruppe

Helen: Ist das jetzt wichtig?

Der Alchemist: Na ja, die Chemiker reihen Beryllium und Magnesium meist nicht in diese IIB-Gruppe mit Zink und Cadmium ein, sondern über den schwereren Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium. Die Phasendiagramme zeigen mir, dass unter hohem Druck auch die Chemie der schweren Erdalkalimetalle deutlich von d-Elektronen beeinflusst werden müsste. Bei Beryllium und Magnesium fehlen diese d-Elektronen. Bei Zink und Cadmium spielen die abgeschlossenen d-Elektronenschalen auch keine wesentliche Rolle mehr.

Marie: Wie passt jetzt Quecksilber (Bild 85) hier in diese Gruppe?

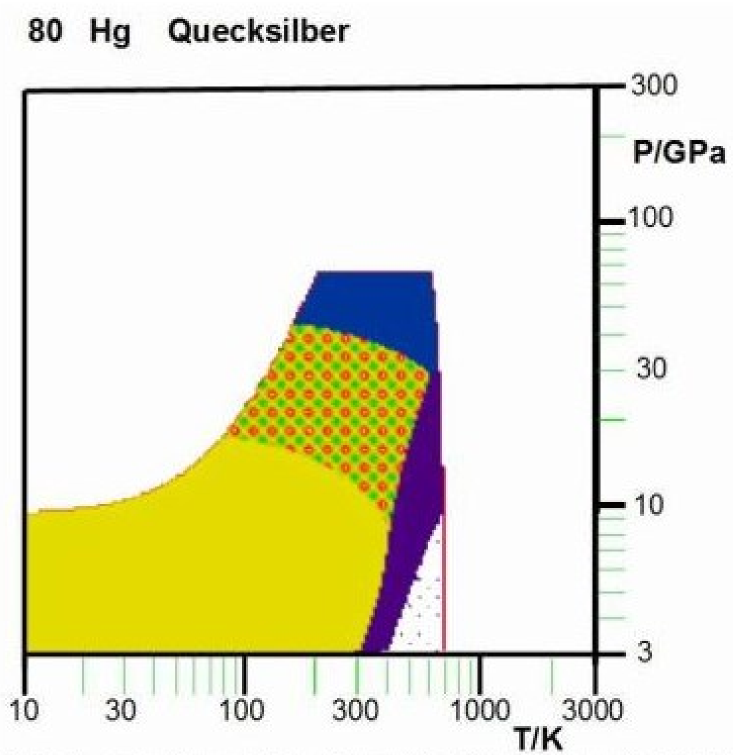


Abbildung 85: Quecksilber, der schwerste Bruder aus der IIB-Gruppe

Der Alchemist: Ja, Quecksilber, das schwerste Element der IIB-Gruppe, zeigt ein recht eigenartiges Verhalten. Die Quantentheoretiker behaupten, dass die große Zahl der gebundenen Elektronen bei allen schweren Elementen zunehmend zu besonderen Effekten führt, da hier die Bindungsenergie der innersten Elektronen so groß wird, dass man nicht mehr mit klassischer Quantenmechanik sondern mit relativistischer Quantenmechanik rechnen muss. Man sagt dann einfach, man spüre hier "relativistische Effekte".
Das beginnt mit der niederen Schmelztemperatur von Quecksilber bei Normaldruck im Zusammenhang mit der recht ungewöhnlichen hR1-Struktur von festem α-Quecksilber direkt unterhalb der Schmelztemperatur. β-Quecksilber, die nächste Phase bei tieferer Temperatur oder höherem Druck, besitzt die gleiche tI2-Struktur wie β-Zinn. Dann folgt bei höherem Druck zunächst noch eine ungewöhnliche oP4-Struktur, und erst die letzte bisher

gefundene Hochdruckphase reiht sich mit ihrer hP2-Struktur ordentlich unter Zink und Cadmium ein.
Helen: Die relativistischen Effekte führen hier aber zu einem ausgefallenen Bild!

Die bunte Welt der Seltenen-Erd-Metalle

Der Alchemist: Die Seltenen-Erd-Metalle werden heute recht häufig in verschiedenen Nachrichten erwähnt, da die schweren Mitglieder der Familie von Lanthan (La) bis Lutetium (Lu), die man auch als Lanthanoide bezeichnet, in den letzten Jahren große technologische Bedeutung erlangt haben. In vielen Laser-Systemen, Leuchtstoff-Lampen und LEDs kommen sie zum Einsatz. Besonders wichtig sind auch ihre magnetischen Eigenschaften, die bei den Metallen so nur in dieser Gruppe auftreten. Es sind die weit innen liegenden 4f-Elektronen, die diese magnetischen Eigenschaften bewirken und die beim Auffüllen der 4f-Schale jedem Element etwas andere magnetische Eigenschaften geben, während die äußeren Bindungsverhältnisse recht ähnlich bleiben.
Zunächst möchte ich euch erst mal im Bild 86 die zwei leichten Kandidaten der Seltenen-Erd-Metalle, Scandium (Sc) und Yttrium (Y) vorstellen, die beide noch keine f-Elektronen besitzen.

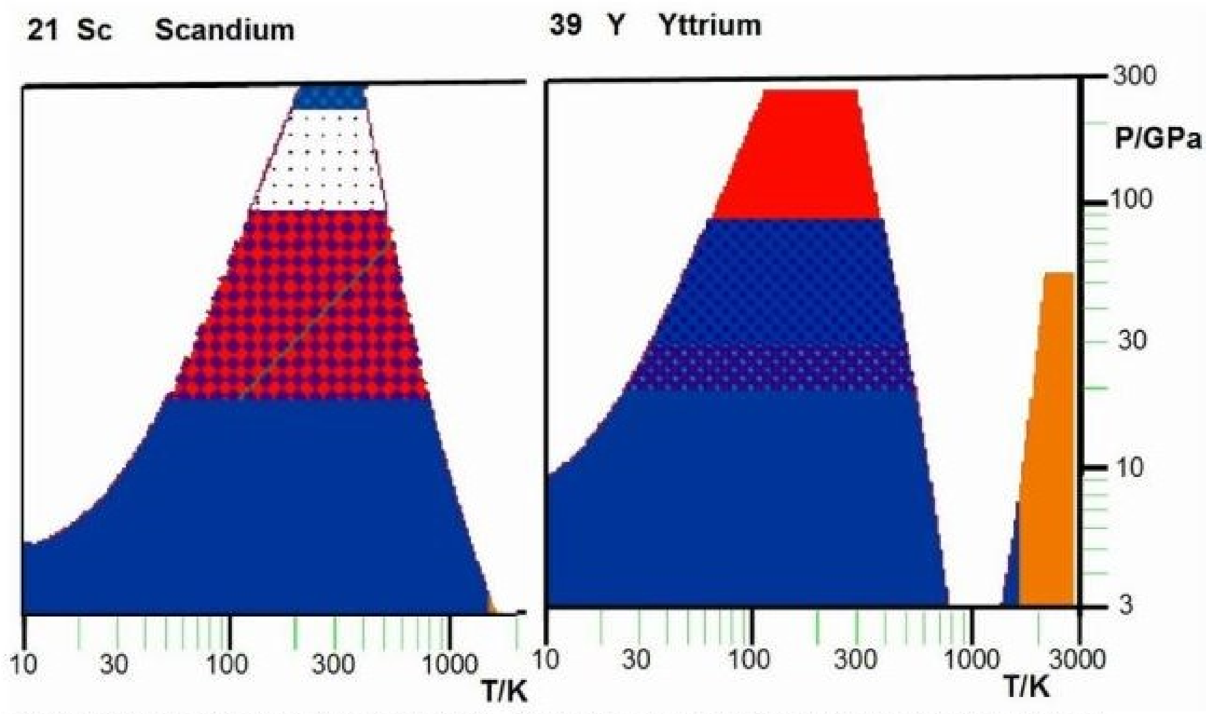


Abbildung 86: Scandium und Yttrium, die leichten Brüder der Seltenen-Erd-Metalle

Bei Normaldruck findet man hier ähnlich wie bei Magnesium zunächst die dichtest gepackte hP2-Struktur und eine Tendenz zur Umwandlung in die weniger dicht gepackte cI2-Struktur bei hohen Temperaturen. Mit zunehmendem Druck wird hier die Welt auch wieder bunter!

Ähnlich wie bei den benachbarten Erdalkalimetallen tauchen viele komplexe Strukturen auf, bei Scandium (Sc) zunächst eine inkommensurabel modulierte Wirt-Gast-Struktur, dann ein Bereich mit zwei noch nicht geklärten Strukturen und als letztes die hier erstmals beobachtete hP6-Struktur. Aber all diese Untersuchungen wurden bisher nur bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bei diesen komplexen Strukturen kann man auf jeden Fall bei höheren Temperaturen noch mit einigen Überraschungen rechnen!

Ähnlich sieht es bei Yttrium (Y) aus. Auch hier findet ihr bei Normaldruck zunächst hP2 und oberhalb 1755 K (1482°C) die offenere cI2-Struktur. Ab 10-15 GPa taucht die von Samarium bei Normaldruck bekannte hR3-Struktur auf. Später folgt die von Lanthan bei Normaldruck bekannte hP4-

Struktur und schließlich die bei Lanthan als Hochtemperaturphase auftretende cF4-Struktur. So zeigt Scandium gewisse Ähnlichkeit zu den Erdalkalimetallen durch seine komplexen Hochdruckstrukturen. Yttrium verhält sich dagegen normal. Bei Zimmertemperatur gibt es nur dicht gepackte Strukturen, die nach den Aussagen der Theoretiker allein durch s-d-Transfer zu erklären sind.
Der Vergleich von Lanthan mit Scandium und Yttrium zeigt zunächst, dass hier das Hochdruckverhalten im Wesentlichen vom s-d-Transfer bestimmt wird und nicht von den für die Lanthanoiden typischen 4f-Elektronen.

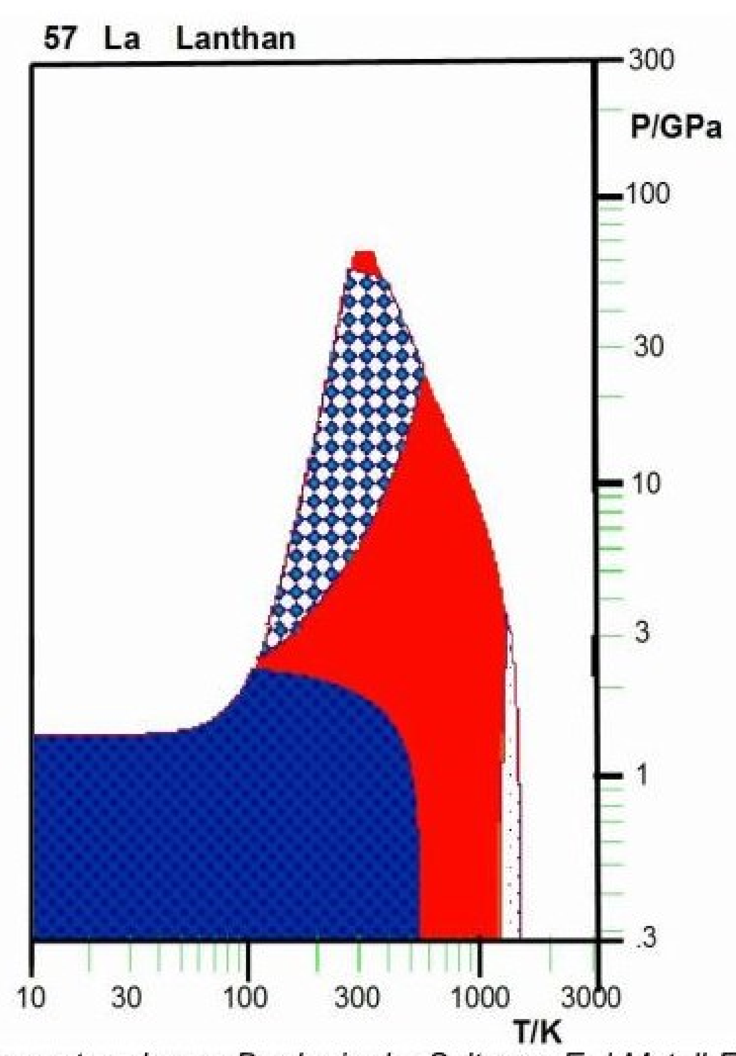


Abbildung 87: Der erste schwere Bruder in der Seltenen-Erd-Metall-Familie

Das Auftreten der besonderen hR8-Struktur ist von den Theoretikern aber noch keineswegs verstanden. Diese Struktur wird durch eine kleine Verzerrung aus der cF4-Struktur verursacht. Doch welche Effekte diese Verzerrung antreiben, ist noch so ein Rätsel. Diese komplexe Struktur ist auch wieder nur bei hinreichend tiefen Temperaturen und in einem begrenzten Druckbereich stabil!
Der nächste Nachbar von Lanthan wäre Cer. Doch Cer zeigt ganz besondere Effekte der 4f-Elektronen. Deshalb möchte ich euch lieber erst das reguläre Verhalten der anderen Lanthanoide erläutern.

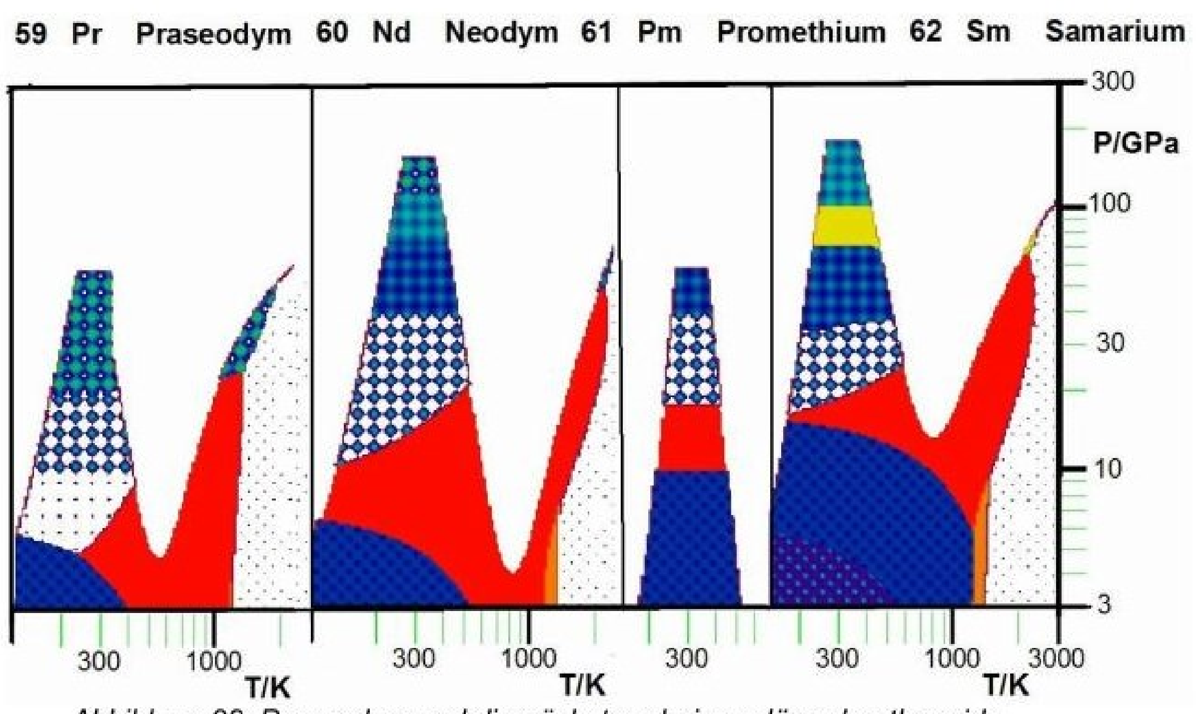


Abbildung 88: Praseodym und die nächsten drei regulären Lanthanoide

Wie bei Lanthan seht ihr bei Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm) und Samarium (Sm) zunächst bei niederem Druck mit zunehmender Temperatur überall Übergänge von hP4 nach cF4 und kurz vor dem Schmelzen noch nach cI2. Bei Lanthan und Praseodym ist dieser cI2-Bereich so schmale, dass er im Bild 88 kaum auffällt.

Bei Samarium gibt es zusätzlich unterhalb 500 K einen begrenzten Bereich mit der besonderen hR3-Samarium-Struktur. Sicher fällt euch auch auf, dass sich die Phasengrenzen bei den schwereren Mitgliedern dieser Familie systematisch zu höheren Drücken hin verschieben. Das wird noch deutlicher, wenn ihr das nächste Bild 89 betrachtet. Dort erkennt ihr, dass ab Dysprosium (Dy) bei Normaldruck als weitere Struktur hP2 auftaucht. Die vielen weißen Flächen deuten mal wieder an, dass meist nur Untersuchungen bei Zimmertemperatur vorliegen. Bei Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium wurden auch Schmelzkurven vermessen. Da Struktur-Untersuchungen aber im mittleren Temperaturbereich fehlen, ist nicht klar, wie die Einbuchtungen der Schmelzkurven mit den Phasengrenzen zusammenhängen.
Neben der normalen, von Yttrium her bekannten Strukturfolge, hP2--hR3--hP4--cF4, seht ihr in Bild 88 und Bild 89 bei höheren Drücken noch viele neue Phasen.

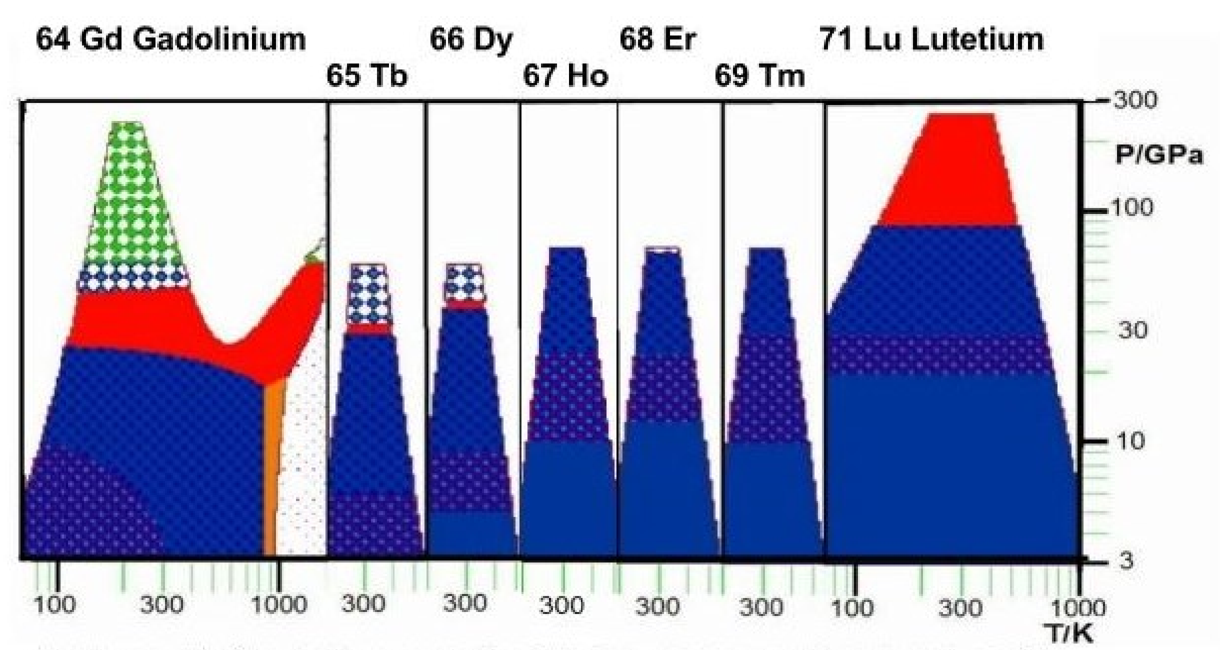


Abbildung 89: Gadolinium und die nächsten sechs regulären Lanthanoide

Diese bunte Welt wird allem Anschein nach von den 4f-Elektronen hervorgezaubert! Wie in den freien Atomen sind

die 4f-Elektronen von den abgeschlossenen, äußeren 5s- und 5p-Schalen zunächst so gut abgeschirmt, dass sie an Bindungen nicht teilnehmen. Wenn aber die äußeren 5d-, 6s- und 6p-Elektronen kräftig zusammengequetscht werden, wird es auch für die inneren 4f ungemütlich, und sie melden sich zu Wort, wobei wieder ungewöhnliche Strukturen auftreten. Eine vollständige Zusammenstellung dieser Strukturen mit Hinweisen auf die entsprechende Originalliteratur führt hier wohl zu weit.
Das findet ihr aber im Anhang 1.
Hier möchte ich euch nur noch zeigen, dass bei einigen Lanthanoiden die 4f-Elektronen schon bei Normaldruck zu ungewöhnlichem Verhalten führen (Bild 90).

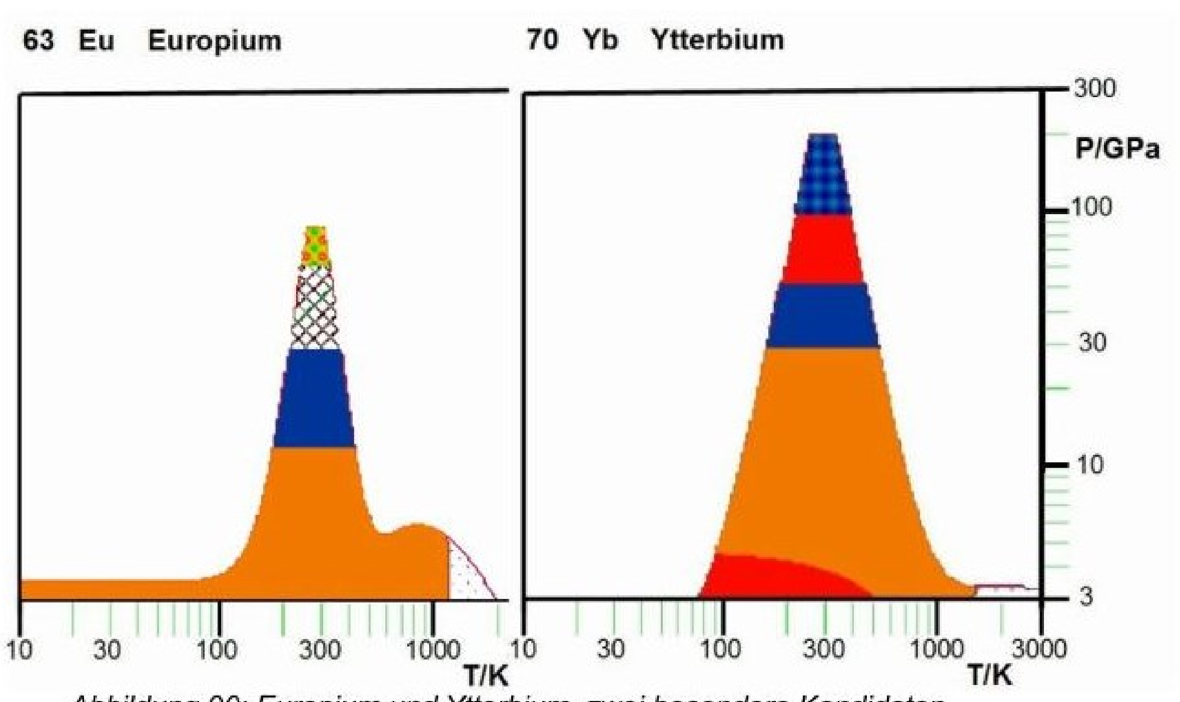


Abbildung 90: Europium und Ytterbium, zwei besondere Kandidaten

So wird bei Europium (Eu) die erste Hälfte der 4f-Schale und bei Ytterbium (Yb) die zweite Hälfte so aufgefüllt, dass diese Elemente sich zunächst wie zweiwertige Erdalkalimetalle verhalten. Unter Druck benimmt sich Europium mit seinen Übergängen von cI2 nach hP2 und wieder in eine besonders modulierte Struktur (MG) ähnlich wie das zweiwertige

Barium. Ganz neue Messungen[MK2011] [HL2012] sind hier noch widersprüchlich, deuten aber an, dass nach dem modulierten Gitter zunächst noch eine niedersymmetrische oP4-Struktur auftaucht. Die theoretisch vorausgesagte hP2-Struktur wurde experimentell aber noch nicht gefunden. Vielleicht treten hier wie bei Barium die niedersymmetrischen Strukturen auch nur bei tiefen Temperaturen auf und hP2 umschließt diese Phasen bei hohen Temperaturen. Ihr seht hier noch so ein Feld für weitere Untersuchungen in größeren Druck- und Temperaturbereichen!

Marie: Willst du damit sagen, dass bei Europium die halb-gefüllte 4f-Schale so stabil ist, dass die verschiedenen Strukturen hier wie bei den schweren Erdalkalimetallen allein durch den s-d-Transfer erzeugt werden?

Der Alchemist: So sieht es zunächst mal aus. Man sollte aber dazu die Theoretiker fragen. Sie könnten mit ihren modernen Simulationsprogrammen diese Frage vielleicht besser beantworten.

Bei Ytterbium mit seiner vollgefüllten 4f-Schale sieht die Strukturfolge mit hP2--cF4--cI2--hP2--cF4--hP3 wieder völlig anders aus. Es wird zwar behauptet, dass die letzte beobachtete Struktur mit hP3 typisch für dreiwertige Seltene-Erd-Metalle sei und damit auf einen schrittweisen Übergang von einem zweiwertigen in einen dreiwertigen Zustand hinweise. Das würde aber bedeuten, dass hier die abgeschlossene 4f-Schale aufbricht, und ein zusätzliches Valenzelektron zur Verfügung stellt.

Marie: Das heißt doch wohl, dass das bunte Zusammenspiel der 4f-, 5d-, 6s- und 6p-Elektronen mit den entsprechenden Folgen für die Strukturstabilitäten doch noch nicht verstanden ist!

Der Alchemist: Da hast du völlig recht! Und diese Fragen haben auch eine weitere Bedeutung. In vieler Hinsicht verhalten sich die Lanthanoid-Metalle unter hohem Druck ähnlich wie die instabilen radioaktiven Actinoid-Metalle, die im Periodensystem zur gleichen Familie gehören. Aus dieser

Familie kennst du vielleicht Thorium, Uran und Plutonium als radioaktive Elemente. Auf diese Elemente möchte ich nicht weiter eingehen, obwohl sie besonders bunte Phasendiagramme aufweisen. Die 5f-Elektronen tragen hier vielfach zur Bindung bei und beeinflussen damit die Strukturstabilitäten. Wenn ihr mehr darüber wissen wollt, könnt ihr die passenden Originalarbeiten in dem zusammenfassenden Buch von Tonkov und Ponyatovsky finden, das im Anhang 1 unter TP05 zitiert ist. Eine neuere Arbeit über Curium unter Druck ist hier[HH2005] vermerkt. Einen besonderen Aspekt dieser 5f-Elemente kann ich euch aber an dem 4f-Element Cer erläutern, das ich mir dafür bis jetzt aufgehoben habe. In dem entsprechenden Bild 91 für Cer seht ihr im Bereich der cF4-Phase eine schwarze Linie, die mitten in diesem Feld in einem kritischen Punkt bei 1,8 GPa und 485 K (212°C) endet.

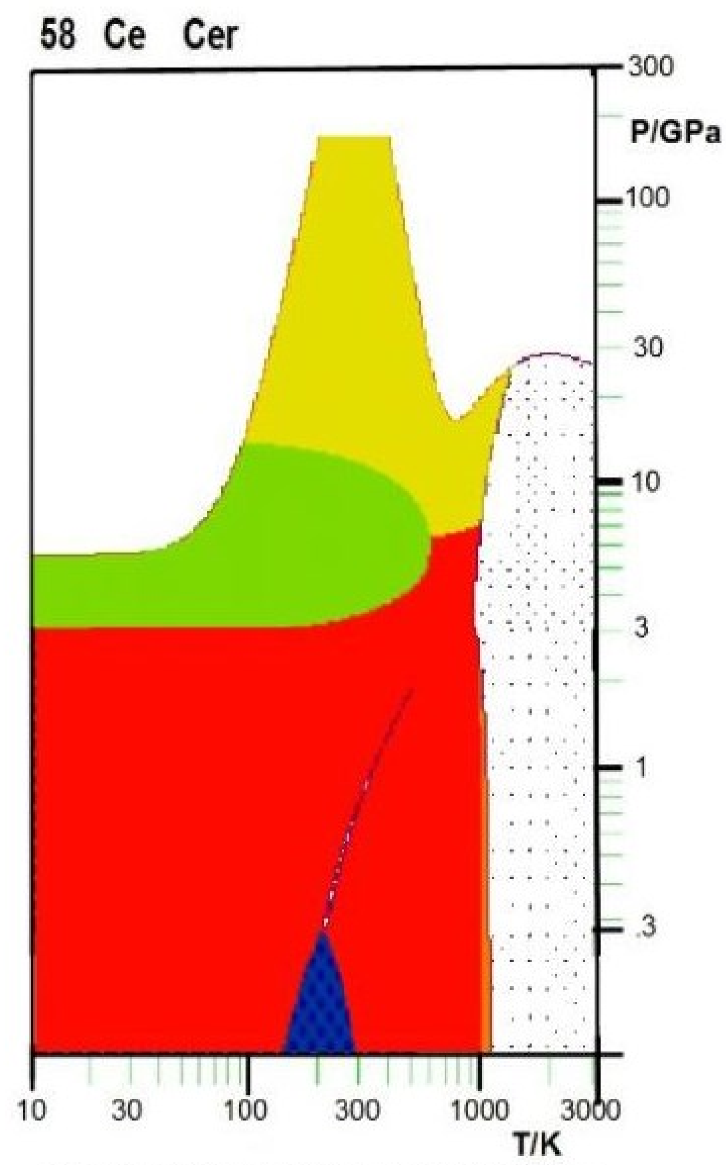


Abbildung 91: Das ganz besondere Cer

Helen: Ist das wieder so ein kritischer Punkt wie bei Wasser oder bei dem hP4H-hP4D-Übergang von Wasserstoff?

Der Alchemist: Da gibt es einige Verwandtschaft, aber auch Unterschiede. Hier trennt diese Grenze zwei Phasen mit gleicher Kristallstruktur, die sich äußerlich nur in ihrer Dichte unterscheiden. Etwas ganz ungewöhnliches bei Kristallen!

Bei Kompression erfolgt unterhalb der kritischen Temperatur nur ein Sprung in der Dichte oder, anders gesagt, im Atomvolumen. Auf der Kurve kann man sogar Mischungen

von Cer mit zwei verschiedenen Atomvolumen einstellen, ähnlich wie Dampfblasen im siedenden Wasser. An der Übergangskurve wird bei festem Druck und fester Temperatur durch Kompression das voluminöse Cer einfach in kompaktes Cer umgewandelt. Erst dann steigt bei zunehmender Kompression der Druck weiter an, genau wie bei Dampf, der bei Kompression erst am Siedepunkt kondensiert. Im Prinzip kennt ihr diesen Prozess aus der Küche. Da siedet Wasser bei fester Temperatur und fest vorgegebenem Luftdruck so lange im Topf bis alles verdampft ist. Wenn ihr so einen alten Dampfdruck-Kochtopf verwendet, könnt ihr oben das Ventil abschrauben und einen Ballon überstülpen. Wenn dann das Wasser kocht, wird der Ballon solange aufgeblasen, bis alles Wasser verdampft ist. Ihr müsst nur aufpassen, dass ihr nicht zu viel Wasser in den Kochtopf füllt! Der Ballon soll euch ja nicht platzen. Wenn ihr das bisschen Dampf im Kochtopf weiter erhitzt, passiert jetzt nicht mehr viel. Die Umwandlung von flüssigem Wasser in Dampf bringt hier am meisten.
Genau so verhält sich Cer an dieser Phasengrenze zwischen Tieftemperatur-α-Cer und Hochtemperatur-γ-Cer, die beide die cF4-Struktur besitzen. Wie bei Wasser kann man auch hier oberhalb des kritischen Punktes nicht mehr zwischen α- und γ-Cer unterscheiden. Die Temperatur verwischt den Unterschied! Im kalten α-Cer besetzt ein Elektron ein inneres 4f-Orbital. Mit steigender Temperatur kann dieses zunächst am Cer-Atom gut lokalisierte 4f-Elektron zu den Leitungselektronen springen. Dann spürt aber die abgeschlossene 5sp-Schale mehr von der Cer-Kernladung. Die Schale schrumpft und die Atome werden kleiner!
Marie: Gibt es so etwas auch noch bei anderen Elementen?
Der Alchemist: Bei den Elementen zeigt nur Cer einen solchen kritischen Punkt. Ähnliche Phänomene tauchen aber auch bei den radioaktiven Actinoiden auf. Dort besitzen die 5f-Elektronen eine noch stärkere Neigung, aus den gut lokalisierten Atomorbitalen in delokalisierte Zustände im

jeweiligen Leitungsband zu wechseln, wobei ich mit Bildern aus unserer Umgangssprache argumentiere. Genau genommen muss man die quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen besser berücksichtigen, dann springen die Elektronen nicht mehr zwischen zwei Zuständen sondern bilden quantenmechanisch "gemischte" Zustände. Dieser "Valenzübergang" führt noch zu weiteren Besonderheiten. Eine davon erkennt ihr als Minimum in der Schmelztemperatur bei knapp 4 GPa.

Bei niedrigem Druck knapp unterhalb Zimmertemperatur sind noch ein kleiner Bereich von β-Cer mit cP4-Struktur und knapp unterhalb der Schmelzkurve ein schmaler cI2-Bereich von δ-Cer zu sehen. Diese Strukturen sind bei Seltenen-Erd-Metallen ganz normal! Anders ist das mit dem fast kontinuierlichen Übergang von cF4 nach tI2 bei grob 7 GPa. Beim Übergang schrumpfen die Abstände in einer Ebene des cF4-Würfels mehr als die Abstände senkrecht dazu. Das ideale c/a-Verhältnis der Würfelkanten verändert sich, und die Struktur wird tetragonal. Dies geschieht bei etwa 7 GPa mit einem kleinen Sprung im c/a-Verhältnis bei Temperaturen im Bereich von 600-700 K. Bei höheren Temperaturen verschwindet dieser Sprung. Die Physiker sagen dann, der Übergang ändert seinen Charakter von einem Übergang erster Ordnung zu einem Übergang zweiter Ordnung. Diese Änderung führt auch dazu, dass die Schmelzkurve in diesem Bereich glatt ohne Knick durchläuft.

Hellen: Noch so eine Kuriosität, die wir bisher nirgends gesehen haben!

Der Alchemist: Das geht noch weiter! Über die α-Uran-Struktur der oC4-Hochdruckphase haben wir noch gar nicht gesprochen!

Marie: α-Uran-Struktur bei Cer! Was bedeutet das?

Der Alchemist: Bei Uran sind delokalisierte 5f-Elektronen für diesen Strukturtyp verantwortlich. Das bedeutet, dass die 4f-Elektronen-Delokalisation, die bei γ-Cer begann, jetzt so stark geworden ist wie bei den Actinoiden. Das ist aber noch

nicht alles! Jahrelang habe amerikanische und eine deutsche Forschergruppe im Stabilitätsbereich der oC4-Struktur andere Ergebnisse erhalten als der Rest der Welt. Neben der oC4-Struktur beobachteten die anderen Gruppen zusätzlich und in wechselnden Mengen eine monokline Struktur. Nach vielen Diskussionen stellte sich heraus, dass die deutsche Gruppe ihr Probenmaterial von der gleichen amerikanischen Quelle bezogen hatte wie die amerikanischen Gruppen. Die unterschiedlichen Ergebnisse hatten wohl etwas mit der Reinheit des Probenmaterials zu tun. Die sorgfältigen chemischen Analysen zeigten jedoch die gleiche Reinheit für beide Probensorten! Das war wie Hexerei! Offensichtlich wurde bei der Probenherstellung teils mit Wasserstoff zum Schutz gegen Oxidation gearbeitet. Der Wasserstoffgehalt in den Proben war aber bei keiner der chemischen Analysen angegeben. Hier lag wohl des Rätsels Lösung!
Kleine Unterschiede, große Effekte!
Ich kann es mir hier nicht verkneifen, die Regeln und Ausnahmen bei den Lanthanoiden mit einem Überblick aus dem Jahr 1996 im Bild 92 zusammenzufassen.

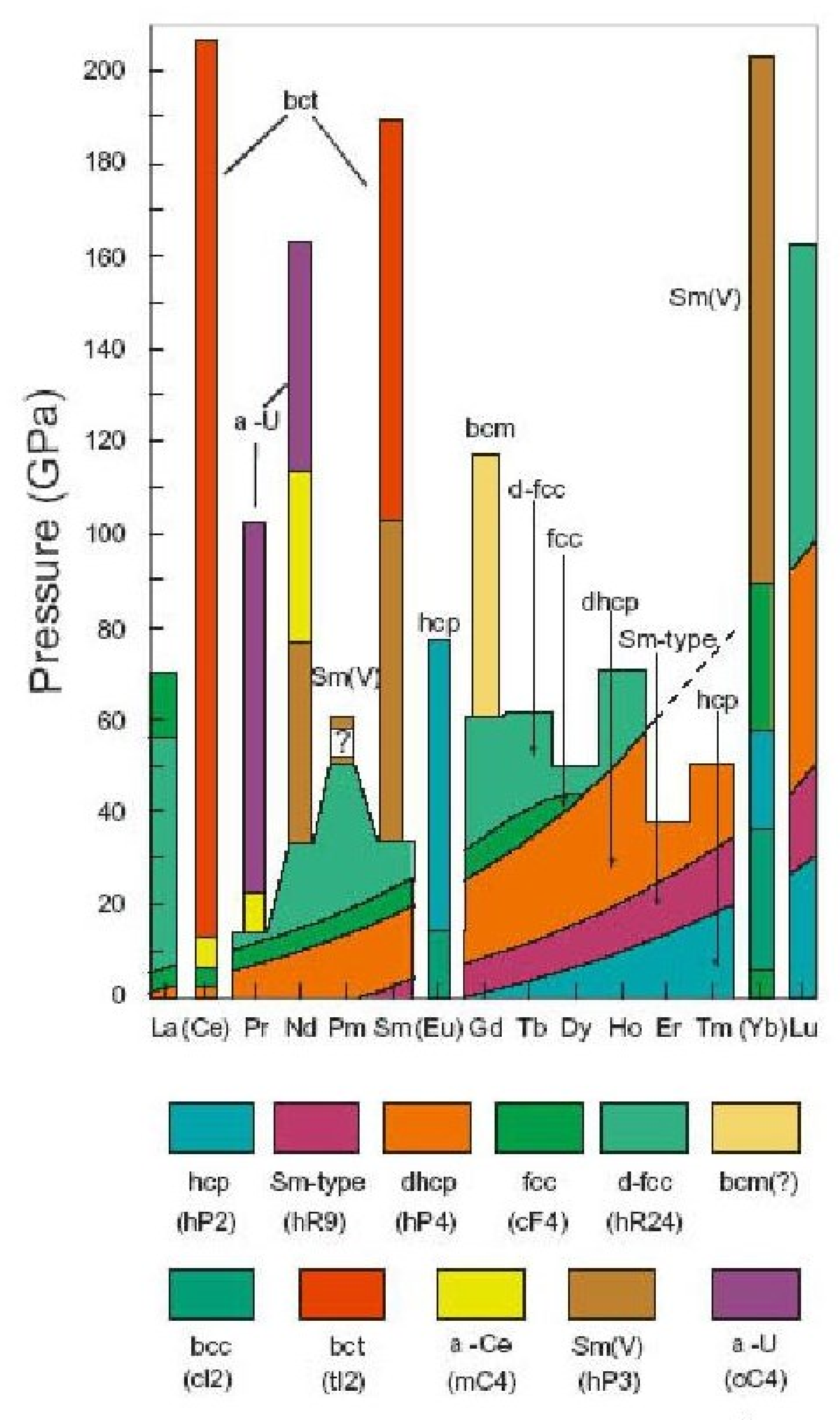


Abbildung 92: Die Lanthanoide bei Raumtemperatur im Überblick

Die Beschriftung ist wie im Original[Ho1996] in Englisch. Cer (Ce), Europium (Eu) und Ytterbium (Yb) fallen sofort als Extrakandidaten auf. Die anderen "regulären" Lanthanoide liefern ein gemeinsames Phasendiagramm (für Zimmertemperatur), das ähnlich wie bei Legierungen aufgebaut ist. In der Tat entsprechen die Flächen zwischen den einzelnen Elementen dem Verhalten von entsprechenden Legierungen. Bei niederen Drücken ergeben sich so die glatten, durchgehenden Linien, die nochmal die Ähnlichkeit im Verhalten der regulären Lanthanoide verdeutlichen. Bei höheren Drücken hören die Regelmäßigkeiten überall auf. Die 4f-Elektronen machen sich individuell bemerkbar. Die Landschaft wird noch abwechslungsreicher. Viele weiße Flächen warten auch hier noch auf weitere ambitionierte Entdeckungsreisen.

Ein bunter Teppich

Helen: Haben wir die Phasendiagramme der Elemente jetzt durchgeackert? Und soll ich mir das alles merken?
Der Alchemist: Die radioaktiven Actinoide habe ich nur kurz erwähnt, und merken kann sich keiner die vielen Regeln und Ausnahmen. Aber hat euch der Überblick nicht gezeigt, wie vielfältig die Welt der Elemente in weiten Druck- und Temperatur-Bereichen ist? Habt ihr ein bisschen gemerkt, wie Physiker in einer solchen neuen Welt nach ihren Pflänzchen suchen und sich über jede neue Spezies freuen können? Besonders, wenn sie an "einfachen" Stoffen neue Regeln entdecken, die bei komplexeren Systemen weiter helfen. Ich denke da an all die Mineralien und ihre Umwandlungen unter Druck, die für die Erdmodelle wichtig sind!
Damit ihr diese bunte Welt noch öfters mal ansehen könnt, habe ich für euch noch mit Bild 93 eine Überblickskarte entworfen.

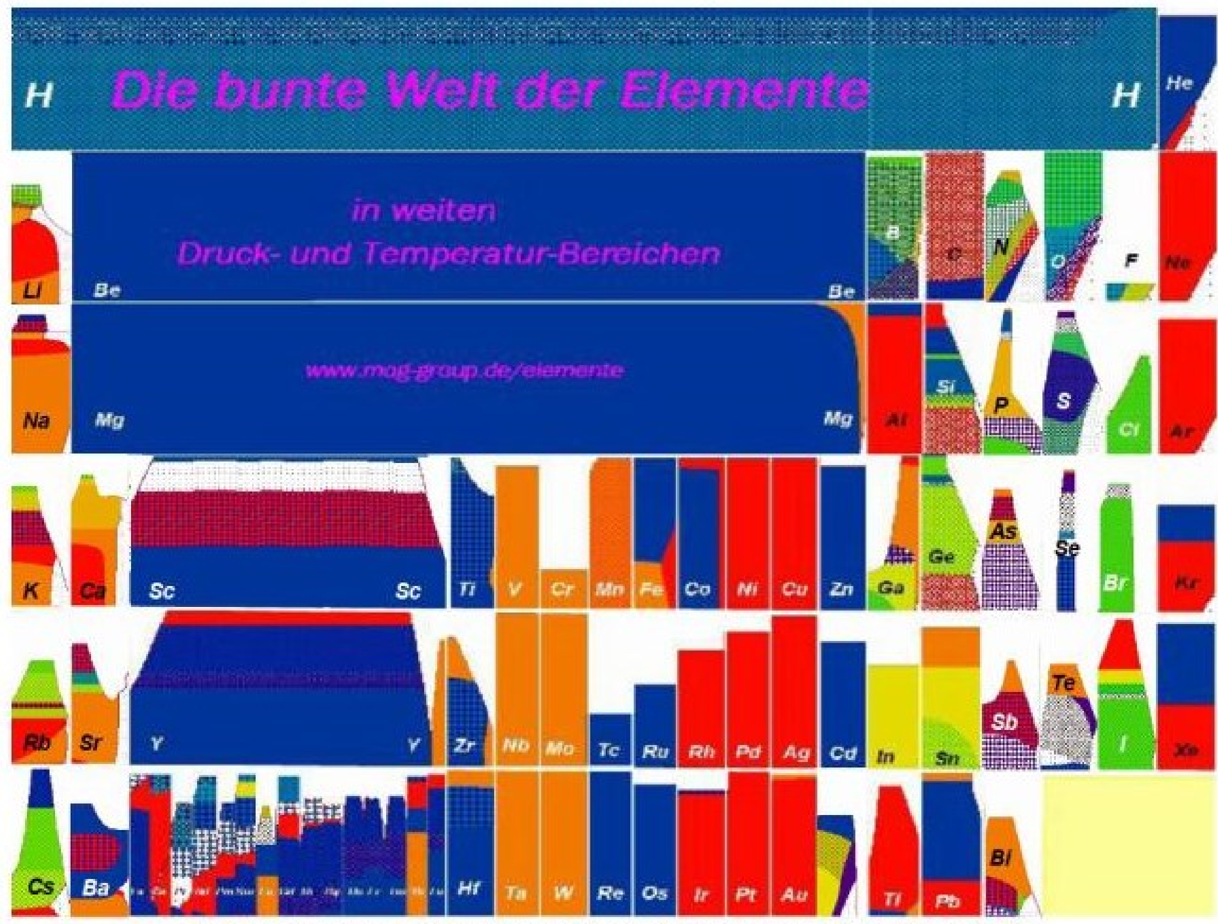


Abbildung 93: Die bunte Welt der Elemente unter hohem Druck

Dabei ist das Periodensystem der Elemente so umgestaltet, dass in jedem Feld neben dem Name des Elements ein Ausschnitt aus seinem Phasendiagrammen eingetragen ist. Bei einigen Elementen, wie Wasserstoff (H), Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Scandium (Sc) und Yttrium (Y), werden jeweils weite Bereiche überdeckt, da bei diesen Elementen immer die Frage auftritt, ob sie eher links oder rechts einzuordnen sind. Alle anderen Felder der Hauptgruppen-Elemente sind gleich groß. Die Bereiche für die Übergangsmetalle sind etwas schmaler und für die Lanthanoide dicht zusammengedrängt, damit sie unter die zwei leichten Seltenen-Erd-Metalle Sc und Y passen. Wie zuvor ist auch hier der Druckbereich von 3 bis 300 GPa in logarithmischem Maßstab nach oben aufgetragen. Bei den kleinen Feldern ist der Ausschnitt im Temperaturbereich so

gewählt, dass Raumtemperatur gerade in der Mitte liegt. Bei den breiteren Feldern liegt Raumtemperatur jeweils nahe am rechten Rand, damit keine zu großen weißen Flächen entstehen. Die weißen Flächen kennzeichnen wie zuvor terra incognita.

Wenn ihr Bild 93 länger betrachtet, werdet ihr sicher etwas von der schönen Systematik wiedererkennen, die bei den Edelgasen am rechten Rand und bei den Übergangsmetallen in der Mitte sichtbar wird. Auch bei den Lanthanoiden findet ihr viel Systematik. Am linken Rand seht ihr die bunten Felder der Alkali- und Erdalkali-Metalle und auf der rechten Seite vor den Edelgasen die vielfältigen Muster der Nichtmetalle.

Wollt ihr euch dieses Bild vergrößert ausdrucken und über die seitlichen Ränder zusammenkleben? Dann bekommt ihr genau so einen Turm wie im Bild 94!

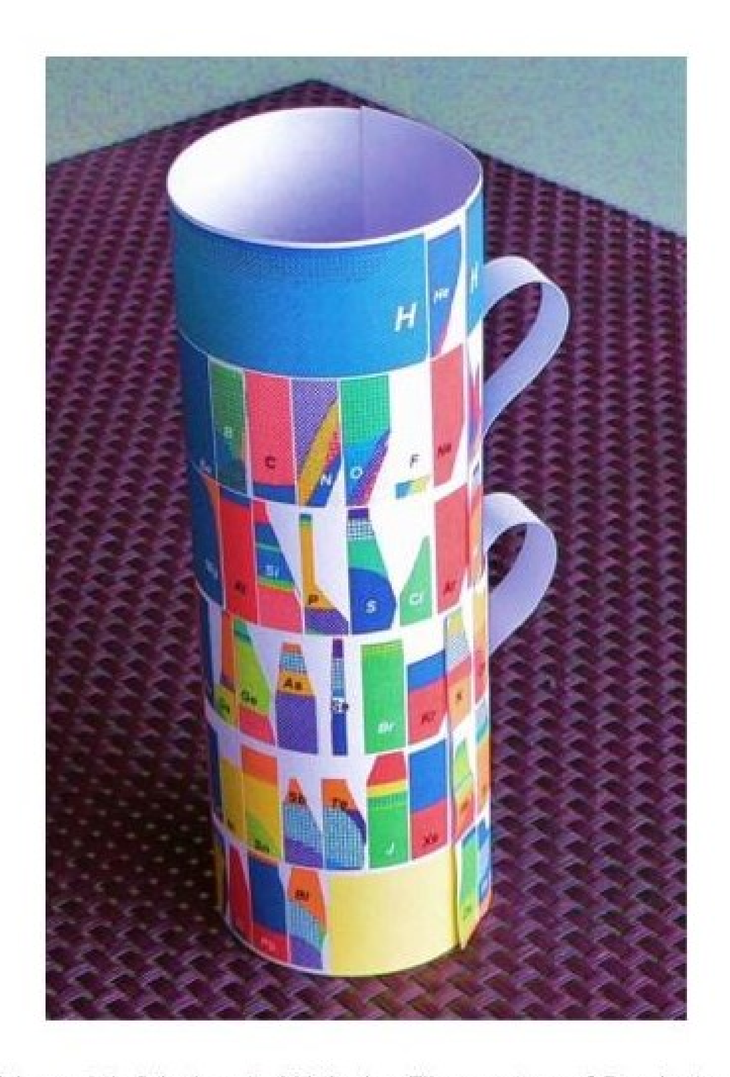


Abbildung 94: Die bunte Welt der Elemente auf Papiertassen

An diesen Papierturm sind gleich noch zwei Henkel angeklebt, und in der Höhe halbiert liefert er euch Modelle für zwei Kaffeetassen. Wenn ihr Bild 93 als Fotovorlage verwendet, könnt ihr damit auch wie im Bild 95 gezeigt bedruckte Trinkgefäße im Internet bestellen, um immer wieder über diese bunte Welt der Elemente nachzudenken und mit euren Freunden darüber zu diskutieren.



Abbildung 95: Die bunte Welt der Elemente auf zwei Kaffeetassen

So könntet ihr euch mit den vielen Regeln und Ausnahmen in diesem Bild und überhaupt im Periodensystem der Elemente viel besser vertraut machen
Ja und die weißen Flächen, die terra incognita, können vielleicht euren Forscherdrang soweit anregen, dass ihr ein Studium wählt, um tiefer in diese unbekannte Welt vorzudringen und weiteres Neuland zu erkunden.
Helen: Da spricht ja wohl der Herr Professor!
Marie: Und die Säule im Vorgarten hast du uns immer noch nicht erklärt!
Der Alchemist: Das stimmt! Ich habe euch nur die bunten Landkarten mit den verschiedenen Kristallstrukturen erläutert.. Über eine wichtige Eigenschaft der Elemente, ihre Kompressibilität, oder ihr Kompressionsverhalten unter hohem Druck, habe ich noch nichts erzählt. Da kann auch so manches Element seine Eigenart beweisen, die ihr dann an der Säule im Vorgarten wieder findet.
Hier lautet jetzt die Frage:

Wie weich sind die Atome?

Ich hatte schon erwähnt, dass das Atomvolumen im Kristall sich leicht aus dem Gesamtvolumen des Kristalls berechnen lässt, wenn man die Zahl der Atome in diesem Kristall kennt. Praktisch ist das sehr einfach. Die Größe der kristallographischen Einheitszelle bestimmt man mit Röntgenbeugung. Das Volumen dieser Einheitszelle teilt man dann durch die Zahl der Atome in dieser Zelle, und diese Zahl erhaltet ihr aus dem Pearson-Symbol. Die Röntgenbeugung an den winzigen Proben in den Diamantstempelzellen liefert damit nicht nur die Kristallstruktur sondern auch das zugehörige Atomvolumen. Außerdem will man hier immer noch wissen, welcher Druck gerade im Probenraum herrscht. Bei der Erläuterung der Diamantstempel-Technik hatte ich bereits erwähnt, dass der Druck im Probenraum vielfach über die Farbänderung eines mit eingefügten Rubin-Kügelchens gemessen wird. Oft nutzt man die Röntgenbeugung aber auch gleich, um über das Volumen einer zweiten Probe, einer "Referenzsubstanz", den Druck zu bestimmen. Dabei muss nur für diese Referenzprobe die Änderung des Volumens mit dem Druck bekannt sein. Mit diesen technischen Tricks kann man den Druck im Probenraum auf wenige Prozent genau messen[Ho2005], und bei der Messgenauigkeit für das Volumen erreicht man vielfach Werte unter 0,01%.

Helen: Aber wolltest du uns nicht die Säule im Vorgarten erklären?

Der Alchemist: Ja schon, aber dazu muss ich euch erst noch zeigen, wie sich Atome zusammenquetschen lassen. Schaut euch doch einmal im Bild 96 an, wie sich bei einigen einfachen Elementen das Volumen mit dem Druck ändert!

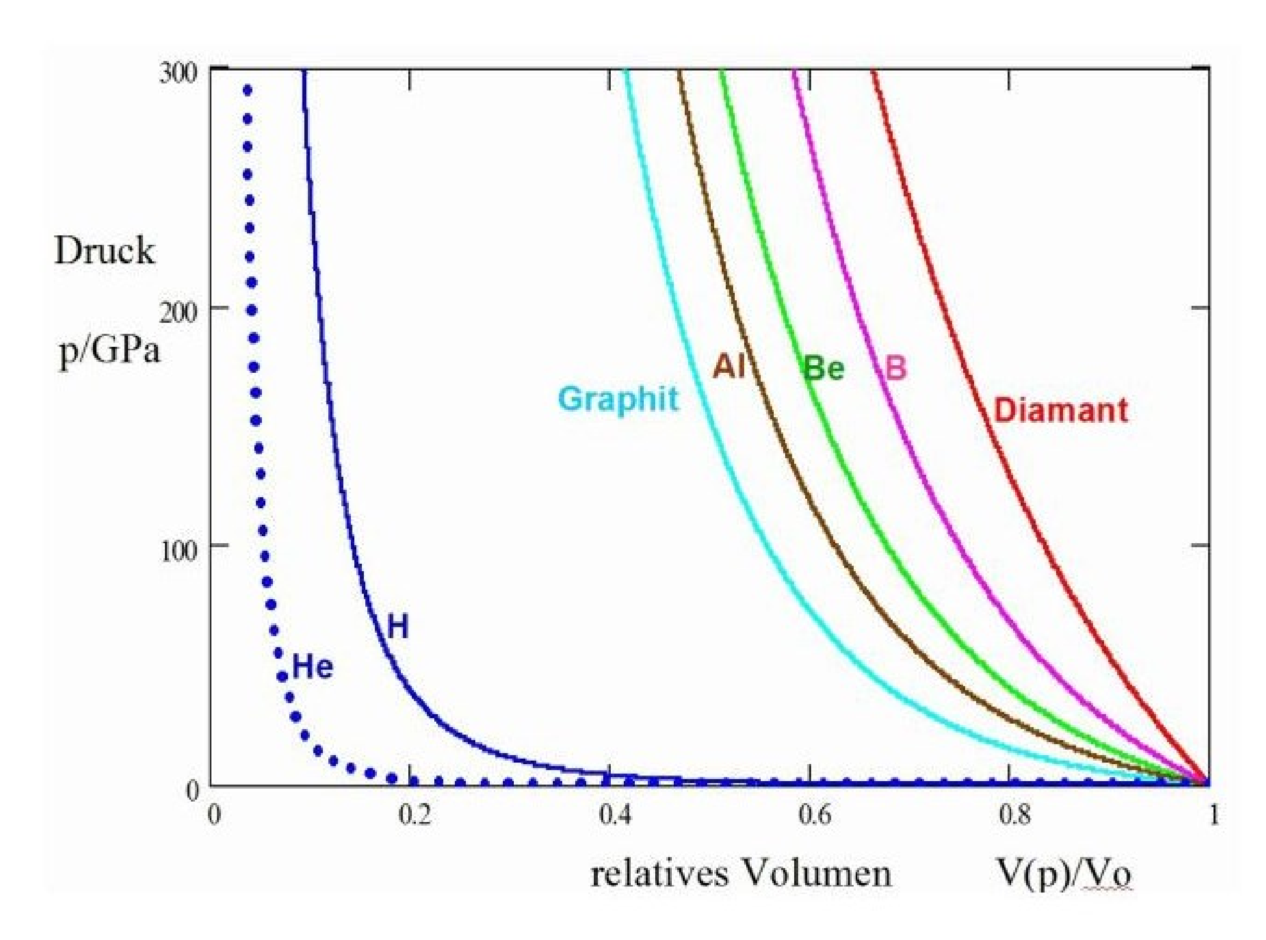


Abbildung 96: Kompression des Volumens verschiedener Elemente im Bereich der experimentell erreichten Drücke bis 300 GPa.

In diesem Bild 96 sind diese Änderungen für die Elemente Helium (He) und Wasserstoff (H) bei ganz tiefen Temperaturen und für die Elemente Kohlenstoff (Graphit und Diamant), Aluminium (Al), Beryllium (Be) und Bor (B) bei Zimmertemperatur aufgezeigt. Ihr seht: Bei Diamant steigt der Druck besonders steil an, wenn sich das Volumen nur wenig ändert. Oder anders gesagt, das Volumen ändert sich nur wenig, wenn der Druck steil ansteigt. Diamant ist also besonders "hart". Bei einem Druck von 300 GPa, also dem Druck etwa im Erdmittelpunkt, wird Diamant gerade mal um etwas mehr als 30% zusammengedrückt. Korrekterweise sagt man: Diamant ist inkompressibel, denn "hart" bezeichnet eher die Ritzfestigkeit. Die andere Kristallform von Kohlenstoff, der Graphit, ist deutlich kompressibler. Bei

300 GPa ist sein Volumen um fast 60% geschrumpft. Das Volumen beträgt gerade noch etwas mehr als 40% vom Anfangsvolumen. Bild 96 zeigt euch noch mehr: Alle diese Stoffe lassen sich anfangs leichter zusammendrücken als am Ende bei sehr hohen Drücken. Das ist hier ganz extrem bei Helium (He) und auch bei Wasserstoff (H)! Aber auch diese Stoffe werden schließlich ziemlich "steif". Besser könnt ihr das unterschiedliche Verhalten dieser Stoffe verstehen, wenn diese Zusammenhänge nicht über dem relativen Volumen $V(p)/V_0$ unter Druck aufgetragen werden, sondern über dem absoluten Volumen pro Atom. Statt des absoluten Volumens verwenden die Physiker gerne den Atomradius, der sich aus dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle ergibt. Mit diesen Atomradien und einer Druckskala, die nicht wie im Bild 96 linear, sondern in Zehnerpotenzen zählt, also "logarithmisch", gewählt ist, erhaltet ihr das Bild 97, das euch schon eher eine gewisse Systematik in diesen Daten zeigt!

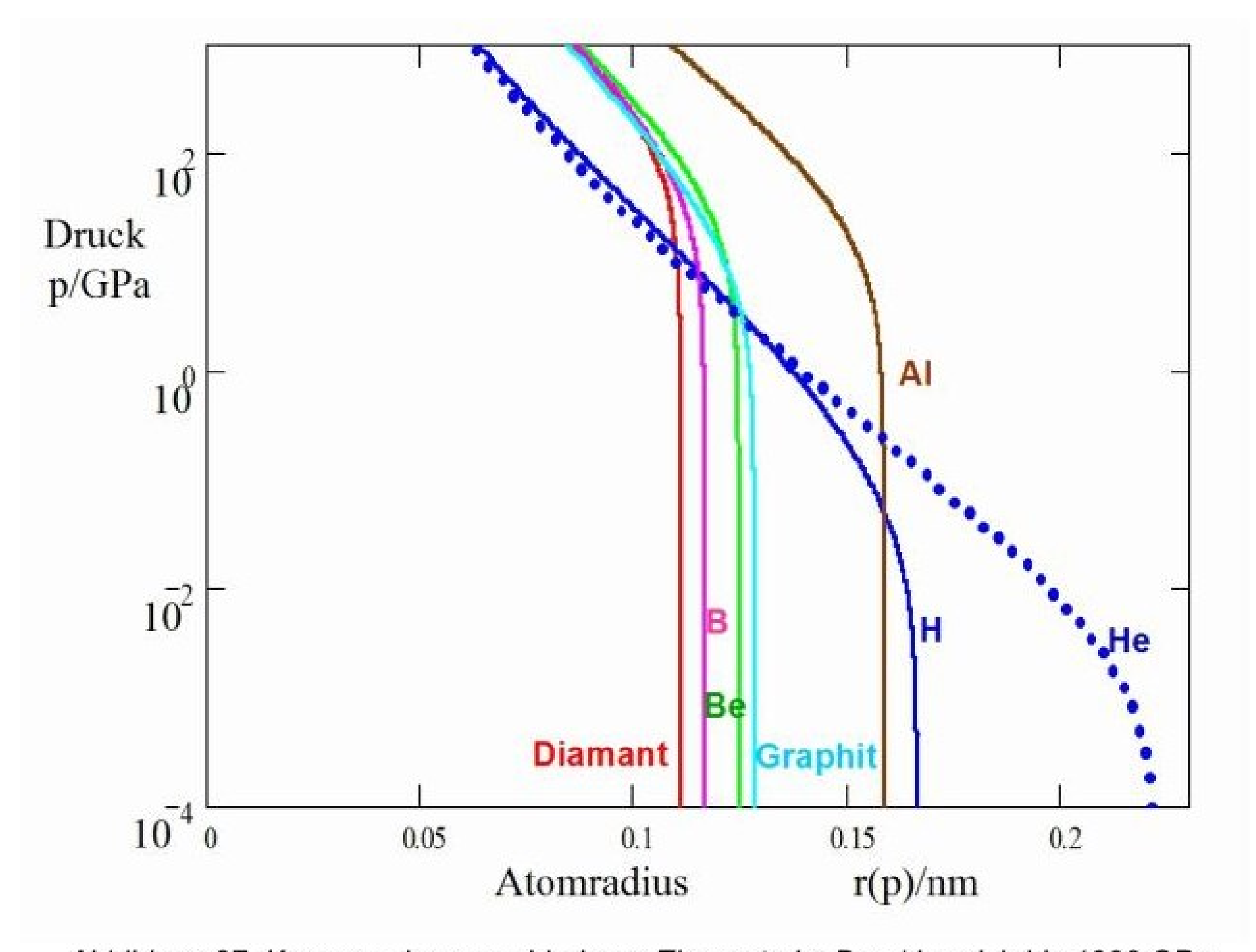


Abbildung 97: Kompression verschiedener Elemente im Druckbereich bis 1000 GPa aufgetragen in Zehnerpotenzen (logarithmisch) gegen den effektiven Atomradius.

Der inkompressible Diamant beginnt in Bild 97 schon von Anfang an mit dem kleinsten Atomradius. Das bedeutet, dass die Bindungskräfte in Diamant besonders stark sind und damit auch für die hohe Inkompressibilität von Diamant sorgen. In diesem Bild könnt ihr erkennen, dass die Kurve für Diamant steil auf einen Wert von etwa 100 GPa ansteigt, bevor sie deutlich abflacht. Graphit dagegen startet bei einem deutlich größeren Atomradius, flacht dafür aber früher ab und zeigt bei hohen Drücken dann fast das gleiche Verhalten wie Diamant. Bei den beiden leichtesten Elementen, H und He, erfolgt hier das Einschwenken zu einer schrägen fast geraden Kurve besonders früh. Die Atomradien sind hier auch besonders groß und die Bindungskräfte

entsprechend schwach. Beide Elemente sind ja auch Gase bei Normalbedingungen! Für Aluminium (Al) ist der Atomradius anfangs deutlich größer als bei den leichteren Elementen (Kohlenstoff, Be, B). In den Atomen von Al müssen mehr Elektronen Platz finden! Gleiches Volumen oder gleicher Atomradius wie bei den leichten Elementen werden bei Al erst bei höherem Druck erreicht. Wenn ihr diese Kurven mit der "Zustandssäule der Elemente" (Bild 98) vergleicht, erkennt ihr bei genauem Hinschauen, dass dort gerade diese Kurven in jedem Sektor jeweils über dem Radius für das entsprechende Element aufgetragen sind. Ihr erinnert euch an die Elemente auf der Küchenrolle! Dort waren nur die Landkarten für die Strukturen der verschiedenen Elemente auf einer Wendeltreppe aufgetragen mog.
Hier dagegen zeigen die einzelnen Sektoren für jedes Element das entsprechende Kompressionsverhalten! Im Bild 97 ist der Druck am Rand mit Werten von 10^{-4}, 10^{-2}, 10^{-0} und 10^{2} GPa angegeben. Im Bild 98 zeigen nur einige Pfeile am Rand auf 1 bar, 1 kbar und 1 Mbar. Das sind jeweils die Werte für den Anfang, die Mitte und das obere Ende der einzelnen Sektoren. Die Druckabhängigkeit der Atomradien ist in Bild 98 aber genau die gleiche wie zuvor im Bild 97.



Abbildung 98: Die Zustandssäule der Elemente

Verschiedene Farben markieren hier die verschiedenen Gruppen des Periodensystems. Wasserstoff (H), Helium (He) und die anderen Gase sind hier grau schattiert. Die Druckabhängigkeit entspricht hier dem Verhalten der festen Formen bei tiefen Temperaturen. Bei allen anderen Elementen, wie oben schon bei Be, B, C und Al, ist jeweils der Druck für Zimmertemperatur über dem Atomradius aufgetragen.

Besonders auffällig ist wohl bei dieser Zustandssäule, dass die rot dargestellten Alkalimetalle die größten Atomradien bei Normaldruck aufweisen, größer noch als die benachbarten grauen Edelgase, die ja nur schwache Bindungskräfte besitzen. Die Physiker fragen da sofort nach dem *Warum*! Bei den Alkalimetallen kommt jeweils ein

weiteres Elektron in eine neue unbesetzte Elektronenschale außerhalb der abgeschlossenen Schalen der danebenstehenden Edelgase. Dieses Elektron braucht seinen Platz und bringt nur wenig Bindungsenergie.

Marie: Das leuchtet mir ein! Kein Wunder, dass dann der effektive Atomradius auch deutlich größer ist!

Der Alchemist: Andererseits seht ihr in den braunen Sektoren bei den Übergangsmetallen Ti - Zn, Zr - Cd und Hf - Hg besonders kleine Atomradien bei Normaldruck und ein sehr spätes Einsetzen der Kompression. Die früher erwähnten d-Elektronen bewirken hier besonders starke Bindungen, und, wie schon beim Diamant, führt diese starke Bindung dann auch zu einer hohen Inkompressibilität. Genau so könnt ihr an dieser Säule die besonderen Eigenschaften der anderen Elemente auch mit der jeweiligen Elektronenstruktur vergleichen. Wenn man diese Zusammenhänge noch genauer verstehen will, kann man heute alle diese Eigenschaften mit komplizierten Computerprogrammen berechnen.

Das ist ein recht aufwendiger Weg! Ich wähle hier für euch einen einfacheren Weg: Für den experimentell erforschten Druckbereich (typischerweise bis etwa 100 GPa) entsprechen die Flächen der Säule im Bild 98 den experimentellen Daten. Wo dann experimentelle Daten fehlen, benutze ich eine theoretisch begründete Form, die so an die experimentellen Daten angepasst ist, dass sie glatt in das theoretisch gut fundierte Extremdruck-Verhalten einmündet. Die Physiker würden hier sagen, dass hier eine mathematische Formel benutzt wird, um zwischen den experimentellen Daten bei niedrigeren Drücken und dem theoretischen Verlauf bei höchsten Drücken zu "interpolieren".

Helen: Und woher kommt die komische Spitze hier an deiner Säule?

Der Alchemist: Bei der bunten Welt der Elemente (Bild 93) stand Wasserstoff (H) mit einem schmalen Bereich für Helium (He) in der obersten Zeile. Genau so bildet auch

Wasserstoff hier den größten Teil der obersten Etage, nur dass der Druck hier noch viel höher ansteigt.
Marie: Weiß man denn wirklich, was da so passiert?
Der Alchemist: Oh ja! Bei höheren Drücken wird hier alles einfacher!
Das könnt ihr besser verstehen, wenn ich euch jetzt die Kompressionsdaten der Elemente von vorhin unter Druck über dem Volumen pro Elektron auftrage (Bild 99).

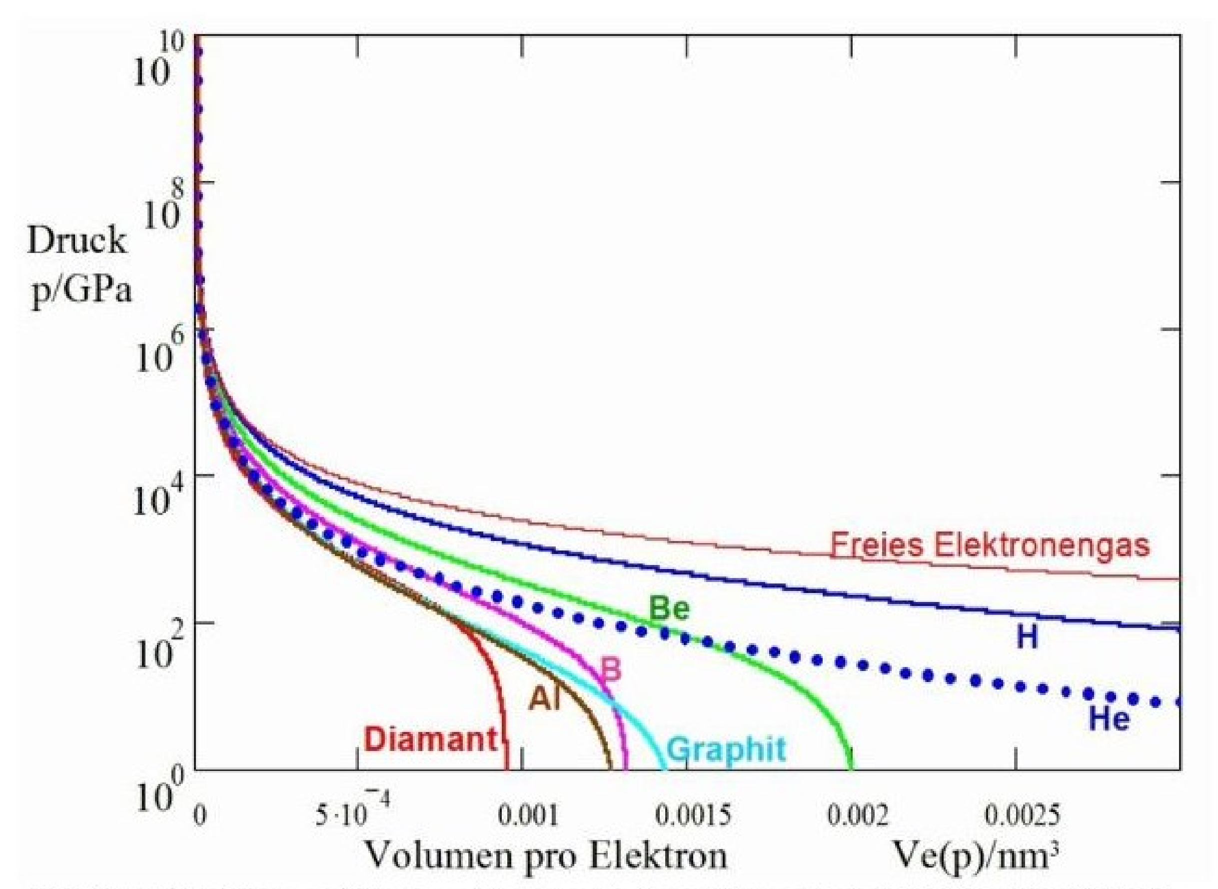


Abbildung 99: Extreme Kompression verschiedener Elemente bei Drücken bis 10^{10} GPa aufgetragen in Zehnerpotenzen (logarithmisch) gegen das effektive Volumen pro Elektron. (Einfach-logarithmische Darstellung)

Bei den leichteren Elementen H, Be und B sieht man noch bis zu Drücken oberhalb 10^4 GPa deutliche Abweichungen von dem dort recht einheitlichen Verhalten der anderen Elemente. Oberhalb 10^5 GPa laufen dann alle Kurven dicht zusammen.

Die mit "Freies Elektronengas" beschriftete Kurve bildet dabei immer eine obere Grenze. Das ist auch klar, wenn man bedenkt, dass in dem Modell eines freien Elektronengases alle Anziehungskräfte zwischen den positive geladenen Kernen und den negativ geladenen Elektronen vernachlässigt werden. Einfach gesagt steigt die (kinetische) Energie der Elektronen steil an, wenn das Volumen pro Elektron verkleinert wird. Die anderen Kräfte zwischen Elektronen und Kernen nehmen bei weitem nicht so steil zu wie der Einfluss dieser Quanteneffekte, die ja schon bei freien Atomen dafür sorgen, dass die Elektronen nicht einfach in die Atomkerne hineinfallen. Für Fachleute wird das alles durch das quantenmechanische Pauli-Prinzip und die Heisenbergsche Unschärferelation erklärt.
Noch deutlicher seht ihr diese Annäherung an das Modell des freien Elektronengases, wenn ihr im Bild 100 die Änderungen bei noch stärkerer Kompression betrachtet.

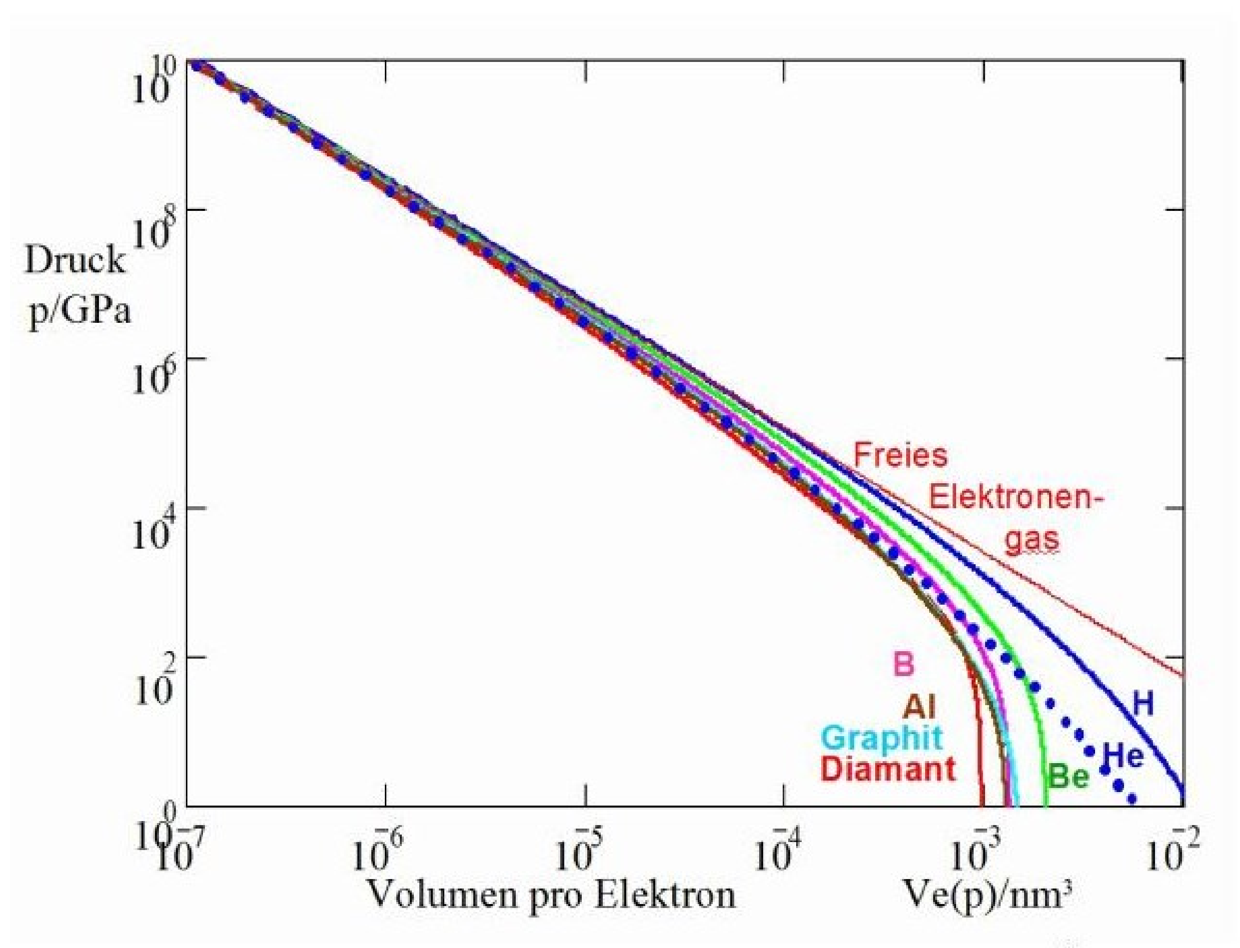


Abbildung 100: Kompression der Elemente im Druckbereich bis 10^{10} GPa. Die Änderungen von Druck und Volumen sind jeweils in Zehnerpotenzen (doppelt-logarithmisch) aufgetragen.

Marie: An diesem Bild 100 sehe ich, dass sich die Elemente unter extremen Bedingungen sehr ähnlich verhalten.
Der Alchemist: Dieses einheitliche Verhalten kommt in Bild 100 so deutlich heraus, weil dort das Volumen pro Elektron gewählt wurde. Wenn ein Atom, wie zum Beispiel Aluminium, 13 Elektonen besitzt, muss man das Atomvolumen eben durch diese Elektronenzahl teilen, damit dieses einheitliche Verhalten sichtbar wird. Mit diesem Trick erkennt ihr an all diesen Kompressionskurven ganz klar die Annäherung an das Modell des freien Elektronengases.
Helen: Und wozu braucht man das?

Der Alchemist: Bei den Phasendiagrammen habt ihr gesehen, wie vielfältig das Verhalten der Elemente in weiten Druck- und Temperatur-Bereichen ist. Eine ähnliche Vielfalt könnt ihr im Kompressionsverhalten erwarten. Für die Wissenschaftler werden die möglichen Zustände eines Stoffes dabei durch Druck, Temperatur und Volumen gekennzeichnet und durch mathematische Gleichungen beschrieben, die sie dann *Zustandsgleichungen* nennen. Wenn man bei diesen Zustandsgleichungen weiß, was bei extremen Drücken zu erwarten ist, kann man diese Gleichungen von vorne herein so formulieren, dass dieses Grenzverhalten immer richtig beschrieben wird. So vermeidet man Formeln, die unsinnige Werte für unbekannte Bereiche vorhersagen. Dieses Gebiet der Zustandsgleichungen hat mich lange fasziniert, und ich sehe hier ein gutes Beispiel für:

Die träge Masse in der Wissenschaft

Wenn Wissenschaftler etwas Neues entdecken, denkt jeder, dass diese neue Erkenntnis sich rasch verbreitet und von allen angenommen wird. Die Wirklichkeit sieht anders aus. So soll der große Physiker Max Planck anfangs des letzten Jahrhunderts bei einer Diskussion über die damals neuen Erkenntnisse der Quantenmechanik sinngemäß gesagt haben, dass die Alten sich nicht überzeugen lassen, sondern nur wegsterben, und nur die Jungen die neuen Erkenntnisse wie selbstverständlich akzeptieren.
Doch bei den Zustandsgleichungen haben auch heute viele junge Forscher einige Probleme noch nicht richtig erkannt. Sie beten das Alte nach, ohne sich selber Gedanken zu machen. Sie fühlen sich so bei der Begutachtung ihrer Arbeiten auf der sicheren Seite und müssen keine neuen Ideen verteidigen Schaut Euch dazu mal Bild 101 an.

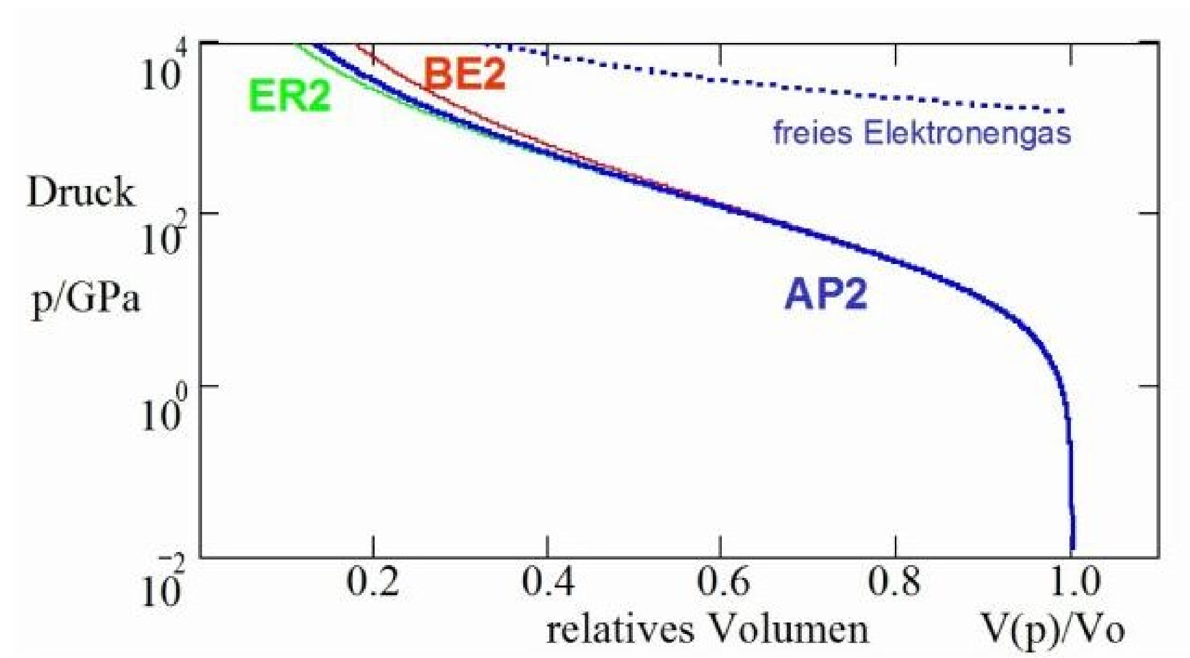


Abbildung 101: Die unterschiedlichen mathematischen Formen, ER2, BE2 und AP2, beschreiben die Zustandsdaten von Aluminium im experimentellen Bereich unterhalb 333 GPa recht genau. Bei höheren Drücken weichen die Kurven aber deutlich voneinander ab!

Die dicke blaue AP2-Kurve zeigt, wie sich bei Aluminium der Druck bei starker Kompression ändert. Die neuesten experimentellen Daten[AN2006] reichen dabei bis 333 GPa und sind so genau, dass die einzelnen Messpunkte in der blauen Linie verschwinden. Der Phasenübergang, der im Bereich von 217-250 GPa beobachtet wurde, zeigt nur einen Volumensprung von 1,1% und liegt hier innerhalb der Breite der Linien. Im Existenzbereich der ersten Phase, also unterhalb 217 GPa, stimmen die grüne ER2-Kurve und die rote BE2-Kurve praktisch mit der blauen AP2-Kurve überein. In den entsprechenden Formeln für die Berechnung dieser Kurven wurden dabei Zahlenwerte für die Materialeigenschaften so gewählt, dass die Kurven optimal mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Man sagt auch, die Kurven wurden an die experimentellen Daten angepasst. Als Materialparameter dienten bei dieser Anpassung das Anfangsvolumen V_0 , der Kompressionsmodul bei Normaldruck K_0 und die Änderung des Kompressionsmoduls mit dem Druck gleich am Anfang K'_0. Dabei beobachtet man, dass der Krümmungsparameter K'_0 bei den drei verschiedenen Formeln leicht unterschiedliche Werte erhält, nämlich 4,45 für ER2, 4,70 für AP2 und 4,83 für BE2. Aber nur einer dieser Werte kann der wirklichen Anfangskrümmung entsprechen. So zeigen diese Unterschiede, dass die verschiedenen mathematischen Formen nicht alle optimal zu den Daten passen.

Marie: Und was bedeutet das?

Der Alchemist: Den Grund erkennt ihr im nächsten Bild 102.

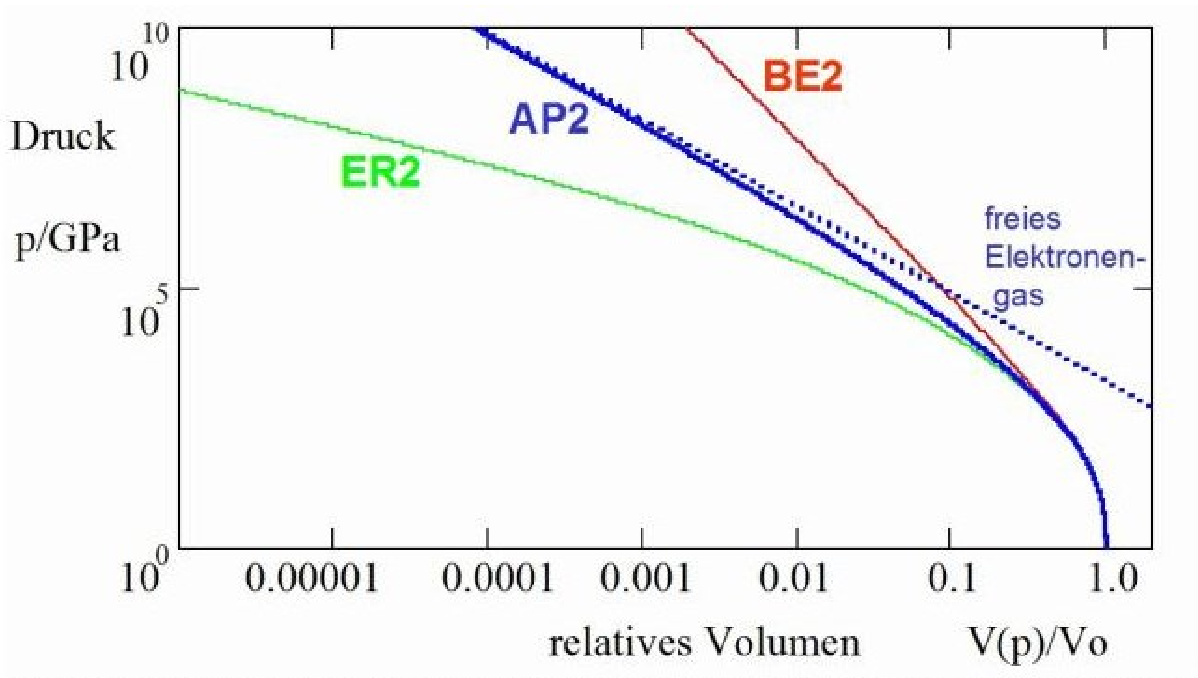


Abbildung 102: Die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (BE2) wie auch die "Universelle" Zustandsgleichung (ER2) weichen bei hohen Drücken immer weiter von dem dortigen Verhalten des freien Elektronengases ab. Die angepasste Form (AP2) beschreibt den Übergang im Verhalten von niederen zu hohen Drücken korrekt.

Von den drei Kurven beschreibt nur die Form AP2 die Annäherung an die Zustandsgleichung des freien Elektronengases sinnvoll. Ich hatte diese **A**ngepasste **P**olynomentwicklung mal entworfen, weil ich mich über den Blödsinn einer "Universellen Zustandsgleichung" geärgert hatte, die von Vinet und anderen[VF1986] [VS1987] in vielen Arbeiten immer wieder als "universelle" Form angepriesen wurde, obwohl jeder sehen könnte, dass diese ER2-Form bei hohen Drücken "universell" falsche Ergebnisse liefert. Hinzu kommt noch, dass diese heute oft auch als Rose-Vinet-Zustandsgleichung bezeichnete Form von anderen Autoren deutlich früher für hohe Drücke vorgeschlagen wurde[SB198]. So was würden wir heute als Plagiat bezeichnen!

Stacey und seine Mitarbeiter hatten schon 1981 bemerkt, dass die zu dieser Zeit meist benutzte Zustandsgleichung von Birch-Murnaghan[Bi1947] (hier BE2) gar nicht für hohe Drücke geplant war. Deshalb nutzten sie ein einfaches Modell

für interatomare Kräfte, das einst schon Johannes Rydberg (1854-1919) eingeführt hatte, und leiteten mit diesem **E**ffektiven **R**ydberg-Potential die Zustandsgleichung ab, die hier mit ER2 bezeichnet ist. Einen Hinweis auf diese früheren Arbeiten findet man aber nirgends bei Vinet und seinen Koautoren!

Marie: Und so etwas gibt es auch hier?

Der Alchemist: Da die Karrieren oft mehr von der Zahl als vom Inhalt der Publikationen abhängen, wachsen manchmal auch solche Blüten!

Rein sachlich gesehen, ist es heute bei den Zustandsgleichungen am sinnvollsten, gleich von Anfang an zu fordern, dass die Beschreibung so beschaffen sein muss, dass sie auch außerhalb des Bereichs der vorhandenen Daten noch sinnvolle Werte liefert. Das bedeutet, dass sich jede akzeptable Form im Grenzfall hoher Drücke an das Verhalten des freien Elektronengases annähern muss.

Marie: Und wie ist das bei Materialien, die Phasenumwandlungen zeigen?

Der Alchemist: Genau genommen braucht man für jede Phase eine eigene Zustandsgleichung. Bei vielen Phasenumwandlungen, insbesondere bei sehr hohen Drücken, sind die Unterschiede der Zustandsgleichungen für die verschiedenen Phasen oft so klein, dass innerhalb der Unsicherheiten der experimentellen Daten eine einheitliche Zustandsgleichung völlig ausreicht. Das muss nicht immer so sein. Treten Abweichungen von dieser Regel auf, dann sind das gerade die interessanten Fälle!

Im Phasendiagramm von Cer hatte ich euch auf die besondere Grenzlinie zwischen α- und γ-Cer aufmerksam gemacht. Das ist so eine Grenzlinie zwischen zwei Phasen mit gleicher Struktur, bei der sich nur das Volumen ändert und das auch nur unterhalb der kritischen Temperatur. Hier könnt ihr ganz ungewöhnliches Kompressionsverhalten erwarten.

Bild 103 zeigt euch das Kompressionsverhalten von Cer bei verschiedenen Temperaturen.

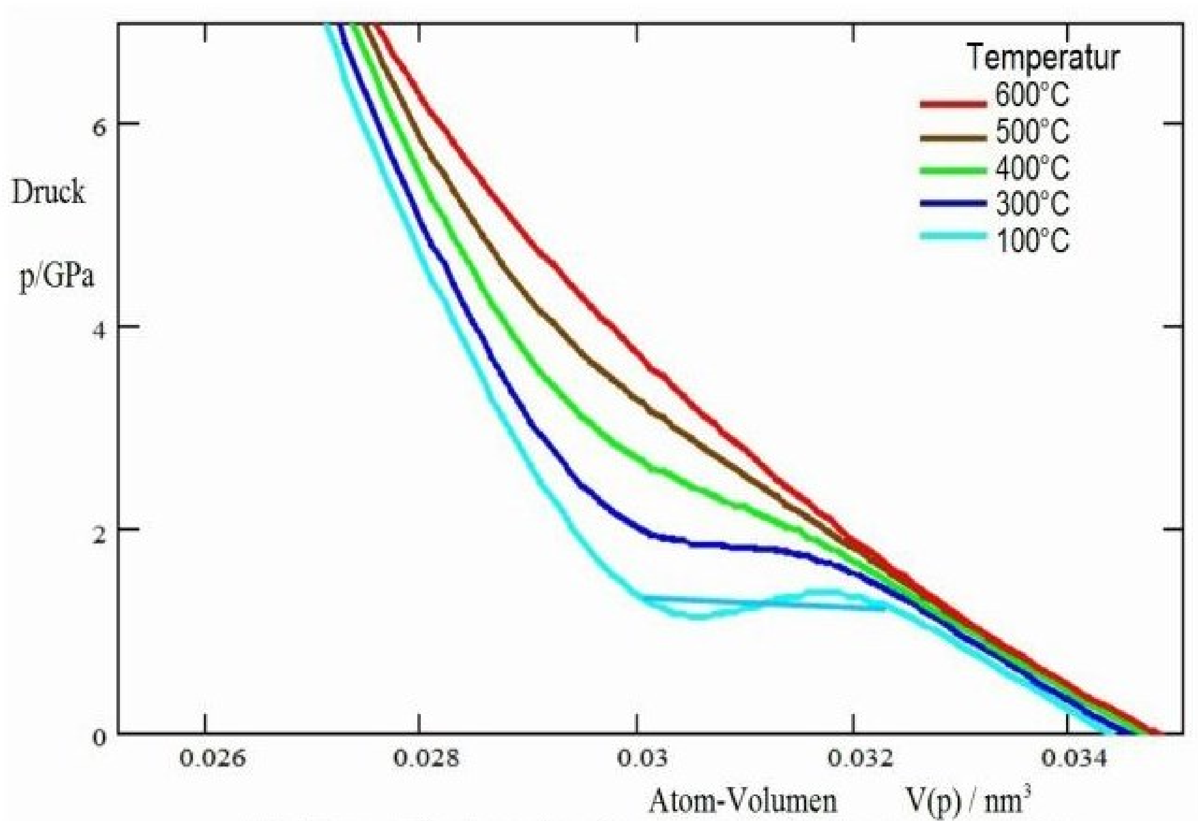


Abbildung 103: Ungewöhnliches Druckverhalten typisch für Cer

Solche Kurven für konstante Temperatur nennt man auch Isothermen. Die Form dieser Isothermen ist so ungewöhnlich, dass keine der bisher vorgestellten einfachen Zustandsgleichungen dieses Verhalten beschreiben kann.

Bei der Isotherme für 100°C deutet die horizontale Linie an, dass bei Kompression das Volumen über einen weiten Bereich abnimmt, ohne dass der Druck steigt. Solche Isothermen kennt man sonst nur beim Verdampfen und Kondensieren, wenn Wasser in der Küche bei 100°C verdampft oder am Deckel kondensiert! Diese Effekte hatten wir beim Phasendiagramm von Cer schon besprochen.

Die Physiker kennen ähnliche Effekte bei einer ganzen Gruppe von Legierungen unter dem Namen Invar.

Doch zurück zu unseren "normalen" Zustandsgleichungen! Hier wollte ich euch nur zeigen, dass die Temperatur bei Zustandsgleichungen auch eine wichtige Rolle spielt. Das führt uns zu der Frage:

Was heißt hier heiß?

Habt ihr euch schon mal überlegt, dass wir die Temperatur zunächst nur auf unser Temperaturgefühl beziehen? Die alten Alchemisten sprachen da eben nur von eiskalt, kühl, lauwarm, heiß und glühend heiß. Der Mensch mit seinem Wärmegefühl stand dabei noch im Mittelpunkt. Auch unsere gängige Temperaturskala in °C ist auf diese menschliche Erfahrung bezogen, auch wenn hier schon die Umwelt mit Fixpunkten von Wasser miteinbezogen wird. Mit ihrer absoluten Temperaturskala in Grad Kelvin und einem "absoluten" Nullpunkt mit 0 K bei -273,15 °C wird in der Wissenschaft der Bezug zum Menschen weitgehend aufgegeben. Bei einer mittleren Temperatur von 300 K fühlen wir uns recht wohl. 300 K ist damit eine typisch menschliche Temperatur.

Marie: Und wie ist das bei den Elementen? Gibt es da auch Temperaturen, die für die Elemente "typisch" sind?

Der Alchemist: Auch jedes Element hat seinen eigenen Temperaturbereich von kalt und heiß! Wird es zu heiß, dann schmilzt das Material, wird es zu kalt, dann frieren alle Änderungen ein. Das fällt meist gar nicht auf, aber für jeden Stoff gibt es eine typische Eigentemperatur, und erst oberhalb dieser Temperatur steigt die thermische Ausdehnung deutlich an. Diese Eigentemperatur wird bei jedem Stoff durch die Schwingungsfrequenzen der Atome bestimmt. Eine erste Modell zu dieser Frage hatte schon Einstein entworfen. Bessere Modelle zur Schwingung der Atome in Kristallen entwickelte Peter Debye. Nach seinen Modellvorstellungen wird heute noch das Schwingungsverhalten der Stoffe jeweils mit einer entsprechenden Debye-Temperatur charakterisiert. Grob gesprochen ist das gerade die Temperatur, bei der alle möglichen Gitterschwingungen auch angeregt sind, also etwa die Temperatur, bei der das durch Quanteneffekte

bestimmte Tieftemperaturverhalten in das klassische Hochtemperaturverhalten übergeht.
Damit kennt ihr jetzt schon zwei typische Temperaturen für jeden Festkörper, die Debye-Temperatur und die wesentlich höhere Schmelztemperatur. Bei den Phasendiagrammen der Elemente habt ihr gesehen, dass im Normalfall die Schmelztemperatur mit dem Druck ansteigt. Auch die Debye-Temperatur steigt üblicherweise mit dem Druck an, nur nicht so stark wie die Schmelztemperatur.
Damit könnt ihr verstehen, dass die thermische Ausdehnung der Festkörper bei Zimmertemperatur recht unterschiedlich sein kann. Ist wie bei Diamant die Debye-Temperatur mit 1860 K sehr groß gegen Zimmertemperatur, dann ist die thermische Ausdehnung bei Zimmertemperatur sehr klein. Bei Gold hingegen, mit einer Debye-Temperatur von gerade mal 165 K, findet man bei Zimmertemperatur die klassische, lineare thermische Ausdehnung. Wenn ihr beachtet, dass Debye- und Schmelztemperatur druckabhängig sind, dann habt ihr die wesentlichen Effekte beisammen, um auch die Temperaturabhängigkeit der Zustandsgleichungen zu verstehen.
Über Zustandsgleichungen könnte ich euch eine ganz Reihe von Vorlesungen halten. Dazu gehören dann auch verschiedene Modelle der Festkörper-Physik mit entsprechenden mathematischen Beschreibungen, die hier viel zu weit führen würden. Für die, die wirklich mehr wissen wollen, gibt es dazu den Anhang 2.
Hier erscheint mir nur wichtig, dass sich das Volumen bei den meisten festen Stoffen um etwa 10% ausdehnt, wenn sie bei normalem Druck von tiefen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden. Das zeigt euch das nächste Bild 104 für Gold.

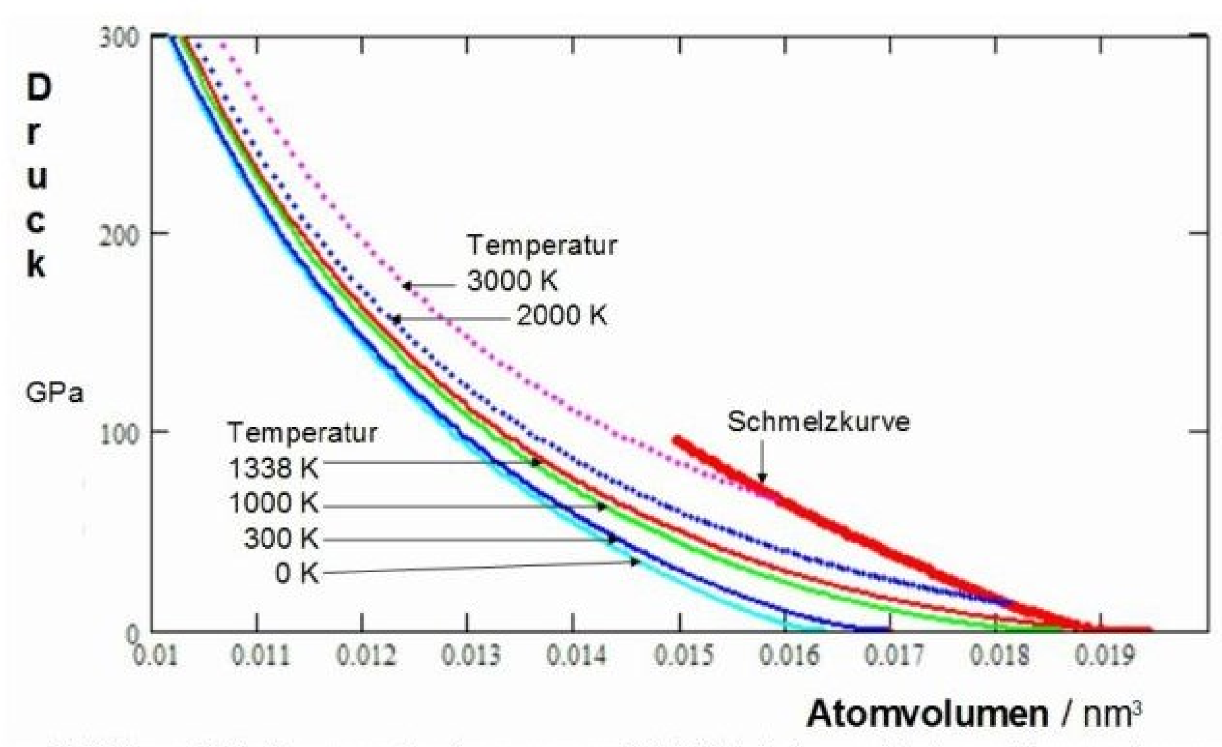


Abbildung 104: Kompressionskurven von Gold (Au) bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve.

Bei dem niedrigsten Druck seht ihr dort deutlich, dass zwischen dem Startpunkt der hellblauen Isotherme bei 0 K und der weiter rechts startenden Schmelzkurve das Volumen um etwa 10% zunimmt. Geht ihr in diesem Bild zu einem Druck von 100 GPa, dann ist der Unterschied im Volumen zwischen der 0 K-Isotherme und der Schmelzkurve ähnlich groß. Die Schmelztemperatur ist hier jedoch auf über 3000 K angestiegen. In den früheren Bildern bei den Phasendiagrammen und auch bei den Kompressionskurven bei Zimmertemperatur habe ich vielfach eine logarithmische Auftragung für den Druck gewählt, um die Besonderheiten bei niederen und hohen Drücken beide in gleicher Weise zu illustrieren. Dementsprechend habe ich die verschiedenen Isothermen von Gold aus Bild 104 noch mal im Bild 105 mit logarithmischem Druckmaßstab gezeigt, wobei hier jetzt der Atomradius statt des Atomvolumens auf der horizontalen Achse aufgetragen ist.

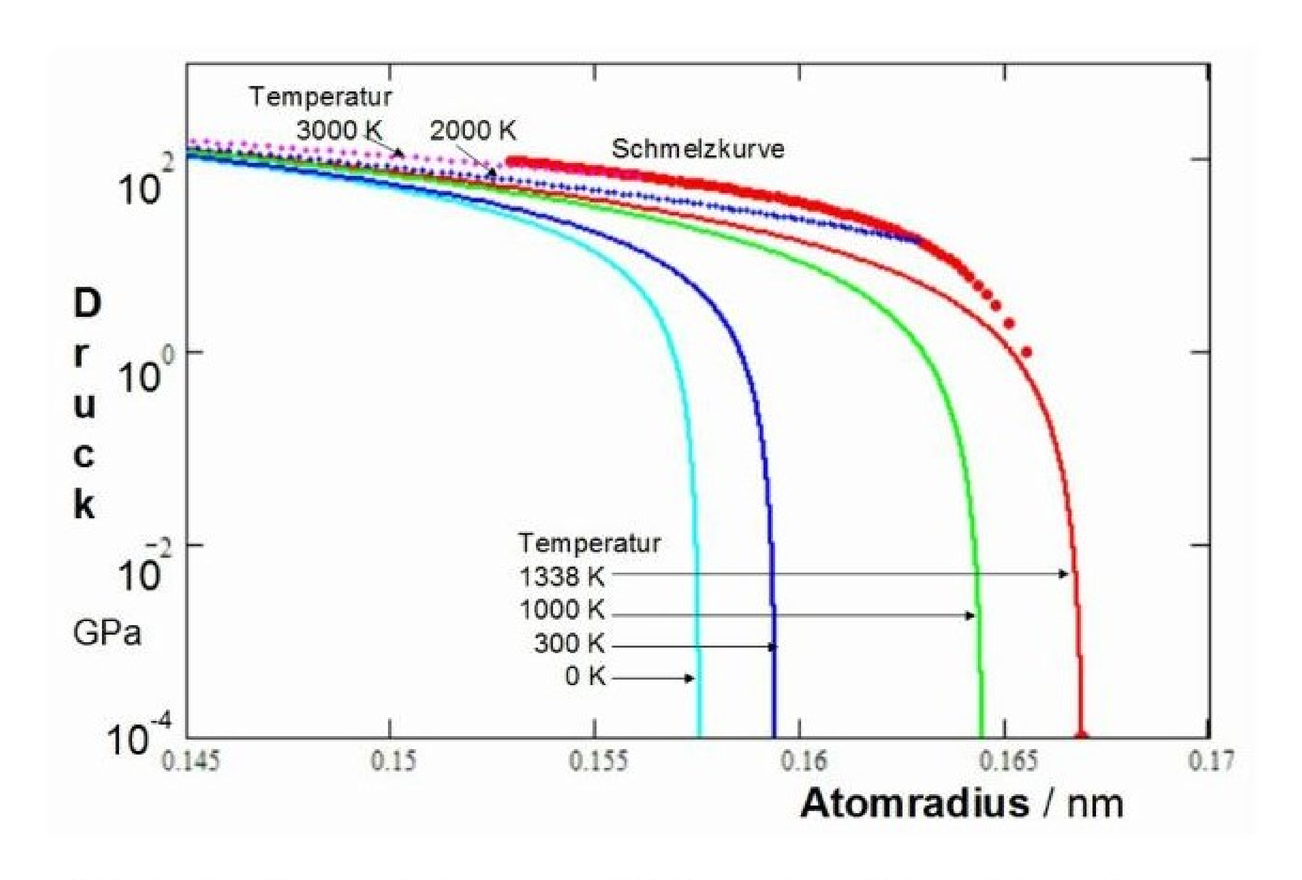


Abbildung 105: Kompressionskurven von Gold (Au) bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve hier mit Druck im logarithmischen Maßstab und dem Atomradius statt des Atomvolumens.

Ihr erkennt deutlich die thermische Ausdehnung bei niederem Druck von der hellblauen Kurve für 0 K bis hin zur Schmelzkurve, die bei 1338 K startet. Dazwischen sind verschiedene Isothermen eingezeichnet, wobei die gepunkteten Linien an der Schmelzkurve unter höherem Druck beginnen.
Diese Isothermen könnt ihr mit Höhenschichtlinien auf einer Landkarte vergleichen, für eine Landschaft mit Druck nach oben, Volumen nach vorne und Temperatur nach rechts. Fachleute würden hier von dem drei-dimensionalen Zustandsraum für die Welt der hohen Drücke sprechen.

Landkarten mit Profil

Eine Landschaft aus dieser Welt ist im Bild 106 für Gold dargestellt, wobei die Werte für die Temperatur von 0 bis 4000 K nach rechts, für den Atomradius von 0,13 bis 0,17 pm nach vorne und für den Druck logarithmisch von 10^{-4} bis 10^{3} GPa nach oben aufgetragen sind.

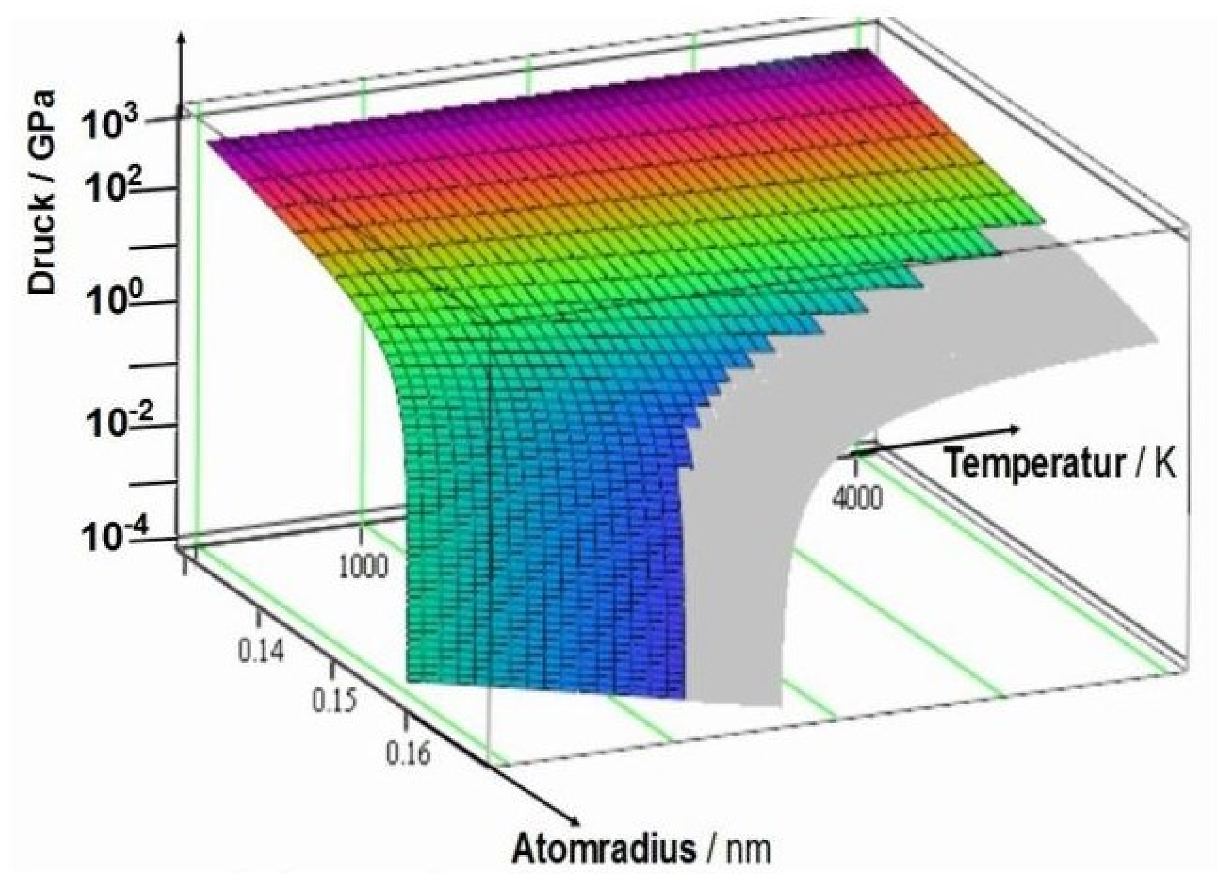


Abbildung 106: r(p,T)-Zustandsfläche von Gold (Au) mit Druck im logarithmischen Maßstab und dem Bereich der Schmelze in grau. Der zackige Rand für die Schmelzkurve ist ein Artefakt des Computerprogramms

Bei dem niedrigsten Druck von 1 bar, im Bild 106 bei 10^{-4} GPa, erkennt ihr noch deutlich die thermische Ausdehnung bis hin zur Schmelzkurve. Der Bereich der Schmelze ist als graue Fläche gezeichnet, da ja die Zustandsgleichung der Schmelze gar nicht so genau bekannt ist und nur die feste Phase dargestellt werden soll. Die Schmelzkurve selbst

erscheint hier als zackiger Rand der bunten Zustandsfläche von festem Gold. Eigentlich sollte das eine glatte Kurve sein, aber das von mir verwendete Zeichenprogramm kommt da an seine Grenzen. Mit einem feineren Netzwerk an schwarzen Linien würden die Flächen praktisch schwarz. Die horizontalen Linien auf dieser Fläche sind Isobaren, also Linien mit gleichem Druck. Die deutlich gekrümmten Linien quer dazu sind Isothermen wie in Bild 105. Der steile Anstieg am Anfang bei den Isothermen und bei der Schmelzkurve zeigt in diesem logarithmischen Maßstab an, dass der Druck erst bis in den Bereich von einigen GPa ansteigen muss, bevor deutliche Änderungen im Atomradius auftreten. Bei höheren Drücken wird diese Zustandsfläche recht glatt, und die Schmelzkurve wird praktisch eine gerade Linie.
Deutlicher seht ihr die thermische Ausdehnung von Gold im nächsten Bild 107 bei niederen Drücken in der Nähe der Schmelzkurve.

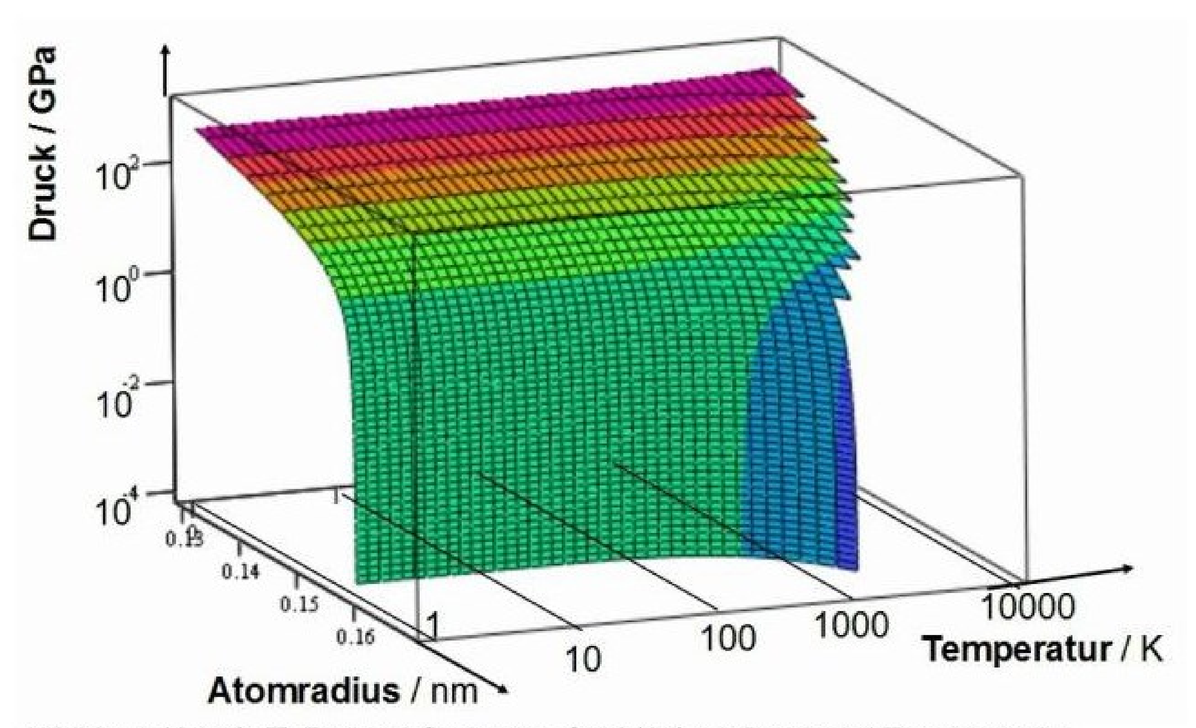


Abbildung 107: r(p,T)-Zustandsfläche von Gold (Au) mit Druck und Temperatur im logarithmischen Maßstab.

Hier ist jetzt auch die Temperatur in Zehnerpotenzen oder anders gesagt in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Damit haben wir für Druck und Temperatur die gleiche Darstellung wie früher bei den Phasendiagrammen. Bild 107 zeigt euch auch, dass unterhalb 1000 K bei Gold die Temperatur keine große Rolle mehr spielt.
Bei der Zustandssäule im Garten und bei dem späteren Vergleich aller Elemente sind die Radien nicht mehr in rechtwinkeligen, sonder in Zylinder-Koordinaten aufgetragen (Bild 108).

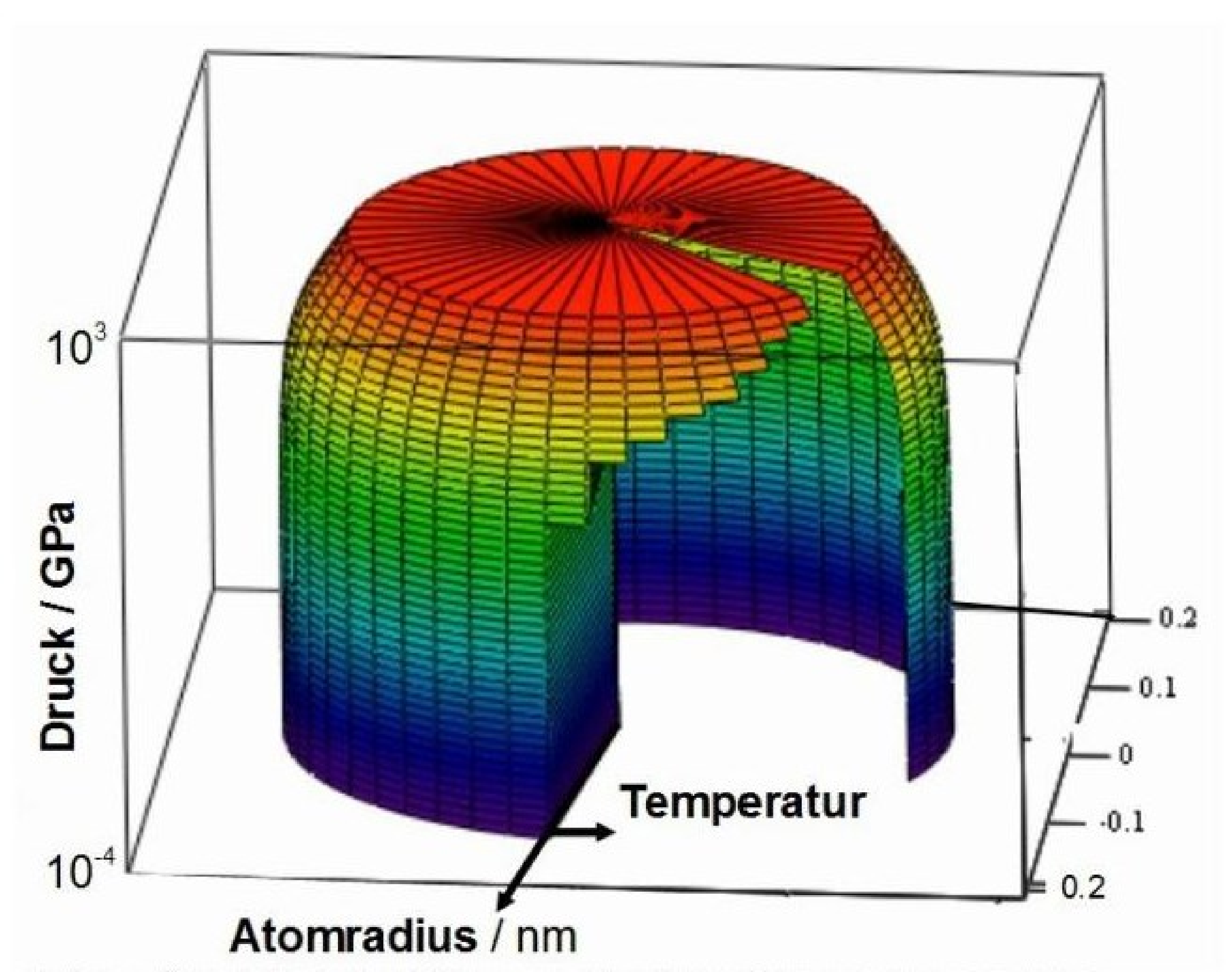


Abbildung 108: r(p,T)-Zustandsfläche von Gold (Au) mit Druck und Temperatur im logarithmischen Maßstab, jetzt in Zylinderform.

Das sieht dann so ähnlich aus als, würde man die Fläche aus Bild 107 um einen Zylinder rollen. Der Drehwinkel entspricht

jetzt der Temperatur. Ganz vorne, wo die Schmelzkurve steil ansteigt, liegt der Wert von 1338 K, der Schmelztemperatur von Gold bei 1 bar oder 10^{-4} GPa. Der flache Teil des Deckels auf dieser Tonne entspricht mit 1000 GPa der Obergrenze der berechneten Werte. Die Messungen bei Zimmertemperatur reichen nur bis etwa 300 GPa. Man müsste den Deckel der Tonne dafür hier etwas tiefer abschneiden. Im Bild 109 ist das berücksichtigt!

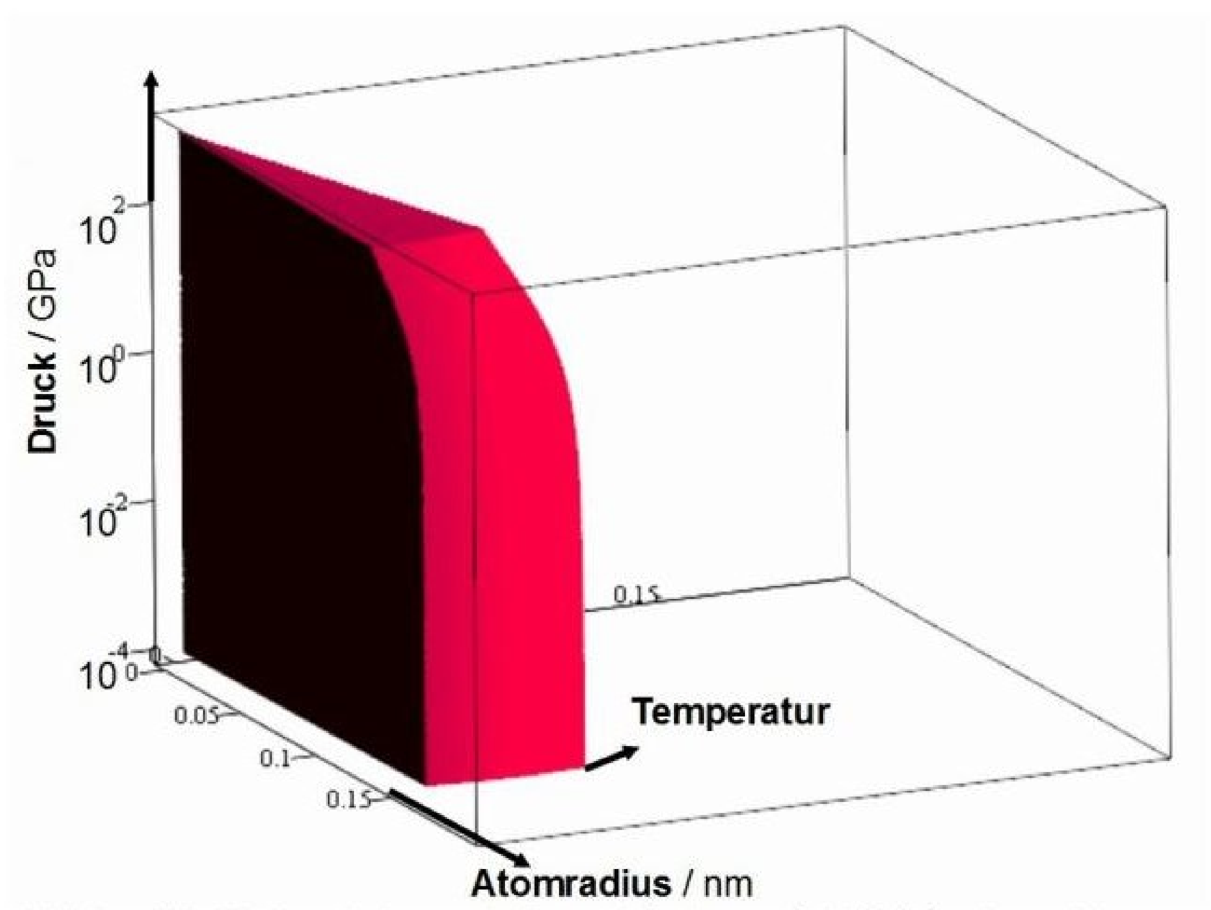


Abbildung 109: Ein Ausschnitt aus der Zustandsfläche von Gold (Au) für einen mittleren Temperaturbereich von etwa 100 bis 500 K.

Helen: Das wirkt für mich fast wie Zauberei, wie du immer wieder neue Bilder für die Zustandsgleichung von Gold präsentierst. Die Bilder 104 bis 109 sind doch alle nur für Gold!

Der Alchemist: Du hast schon recht, ich habe hier nur von Gold geredet. Ich wollte euch mit diesen Bildern zeigen, dass sich der gleiche Sachverhalt recht unterschiedlich darstellen lässt. Für Physiker und Mathematiker ist das auch keine Zauberei, sie sprechen hier nur von Koordinaten-Transformation. Eigentlich geht es hier nur um die Kunst der Darstellung für ein besseres Verständnis. Was ist ansprechender, die Tonne (Bild 108) oder das Tortenstück (Bild 109)?

Hinzu kommt noch, dass ich die Zustandsgleichungen aller Elemente vergleichen will. Erinnert ihr euch noch an die Zustandssäule (Bild 98)? Da waren solche Tortenstücke auf einer Wendeltreppe aufgeschichtet. Bei dieser Säule stellte sich mir genau wie bei Bild 109 die Frage, welche Druck- und Temperaturbereiche soll ich bei den Tortenstücken jeweils wählen?

Aus der Tonnenform (Bild 108) ist im Bild 109 der für die Phasendiagramme wichtigste Temperaturbereich zwischen 100 und 500 K ausgeschnitten und der Druckbereich (1 bar bis 3 Mbar oder 10^{-4} GPa bis $10^{2,5}$ GPa) ist dem experimentellen Druckbereich angepasst. Die Flächen sind im Bild 109 nicht mehr mit dem Netzwerk für Isobaren und Isothermen überzogen, sondern glänzen als glatte Flächen in einer angepassten Beleuchtung. Bevor wir jetzt alle Tortenstücke zur Zustandssäule zusammen bauen, möchte ich euch mit den Zustandsdaten von Wasserstoff im Bild 110 noch erklären, wie diese Daten die Spitze oder den Kopf der Säule erzeugen!

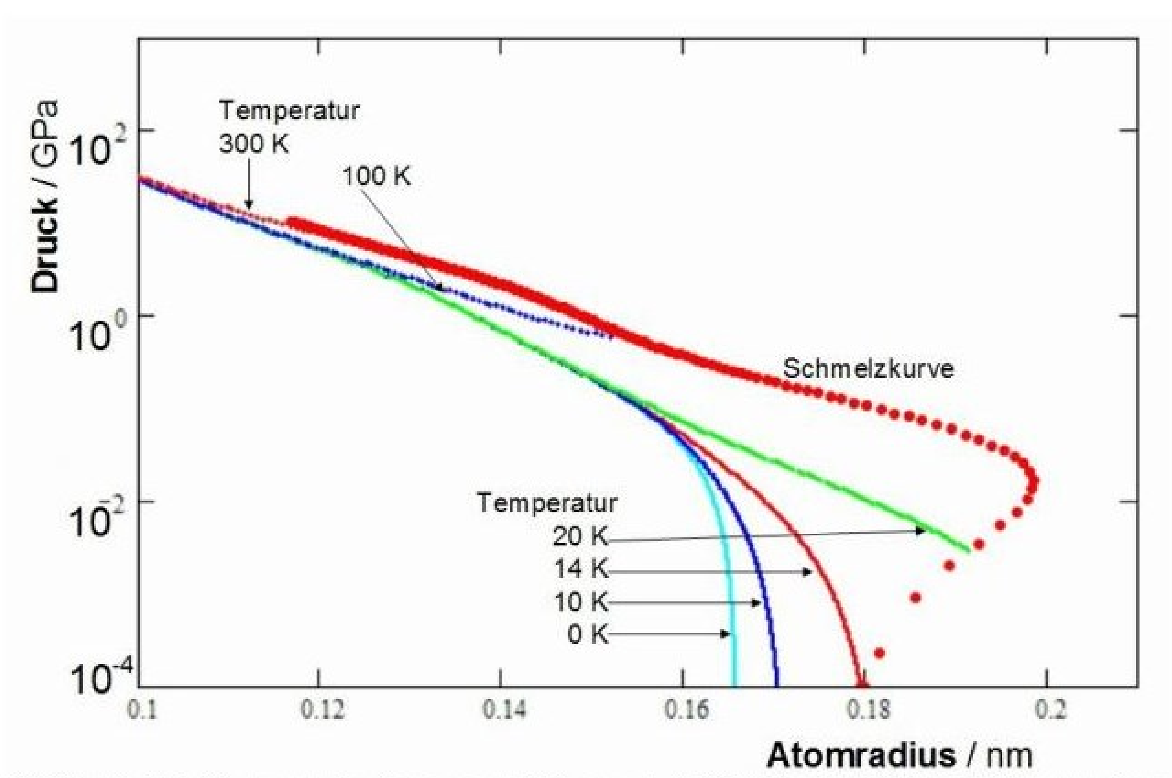


Abbildung 110: Kompressionskurven von Wasserstoff (H) bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve mit Druck im logarithmischen Maßstab über dem Atomradius.

In Bild 110 sind zunächst einige Isothermen von Wasserstoff und die Schmelzkurve über dem Atomradius aufgetragen, in ähnlicher Weise wie für Gold im Bild 105. Wenn ihr diese beiden Bilder vergleicht, fällt hier die ungewöhnliche Form der Schmelzkurve besonders auf. Fester Wasserstoff ist schon ein ungewöhnlicher Stoff! Bei niederem Druck rotieren die fast kugelförmigen H_2-Moleküle recht frei an ihrem Gitterplatz. Hinzu kommt, dass bei 1 bar die Debye-Temperatur mit etwa 100 K sehr groß ist gegenüber der Schmelztemperatur von etwa 14 K. Bei Gold war die Debye-Temperatur ja viel kleiner als die Schmelztemperatur. Der relativ große Wert der Debye-Temperatur von festem Wasserstoff bedeutet damit, dass hier Quanteneffekte sehr wichtig sind. Wir haben hier einen typischen Quantenkristall. Das ändert sich aber rasch unter Druck mit dem steilen Anstieg der Schmelztemperatur. Bei dem Vergleich von Wasserstoff mit Gold fällt weiterhin auf, dass in Bild 110 der

Temperaturbereich bei Wasserstoff etwa um einen Faktor 10 niedriger gewählt ist als bei Gold. Außerdem sind die Isobaren bei Wasserstoff auch zu wesentlich kleineren Druckwerten hin verschoben. Fester Wasserstoff lässt sich viel leichter komprimieren als Gold! Bei all diesen Unterschieden sehen die Kurven immer noch recht ähnlich aus! Das wird noch deutlicher bei der Zustandsfläche in Bild 111. Im Vergleich mit Gold (Bild 106) ist die Zustandsfläche hier zu niedrigeren Werten von Druck und Temperatur verschoben.

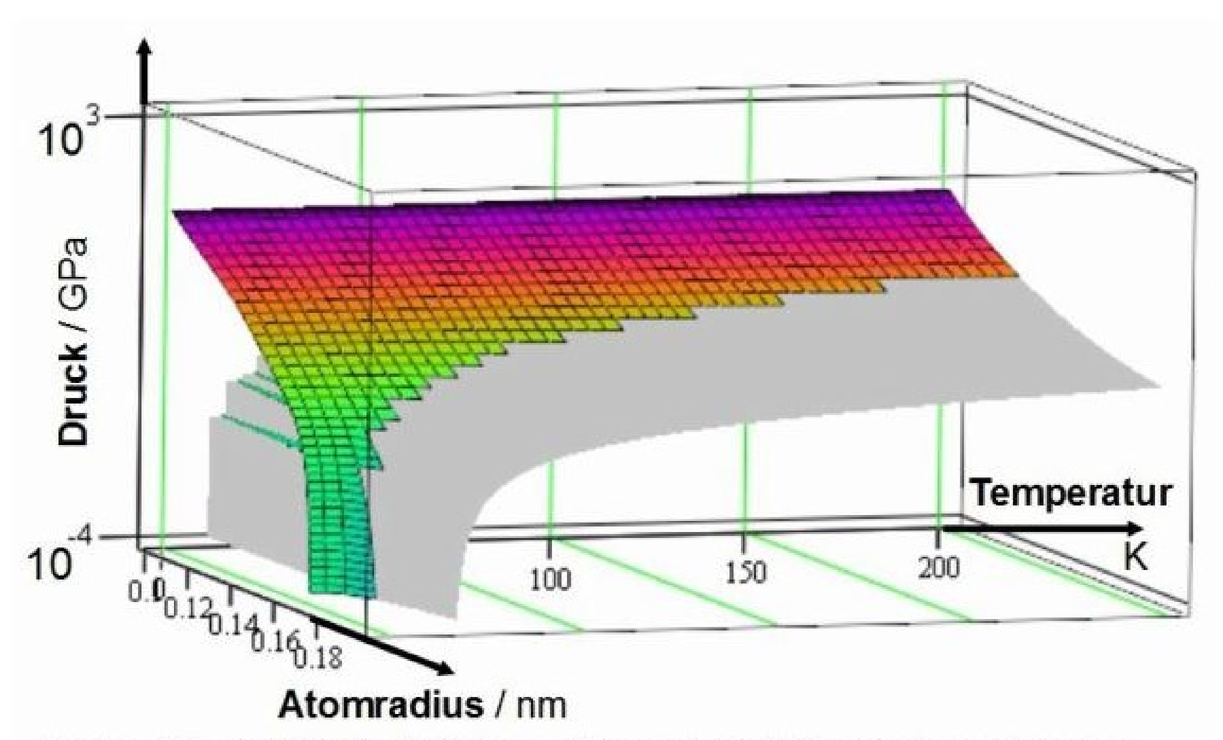


Abbildung 111: r(p,T)-Zustandsfläche von Wasserstoff mit Druck im logarithmischen Maßstab und dem Bereich der Schmelze in grau.

Wenn jetzt wieder ein logarithmischer Maßstab für die Temperatur gewählt und die Fläche für flüssigen Wasserstoff nicht mitgezeichnet wird, erhaltet ihr das Bild 112, das wieder große Ähnlichkeit mit dem Bild 107 für Gold besitzt.

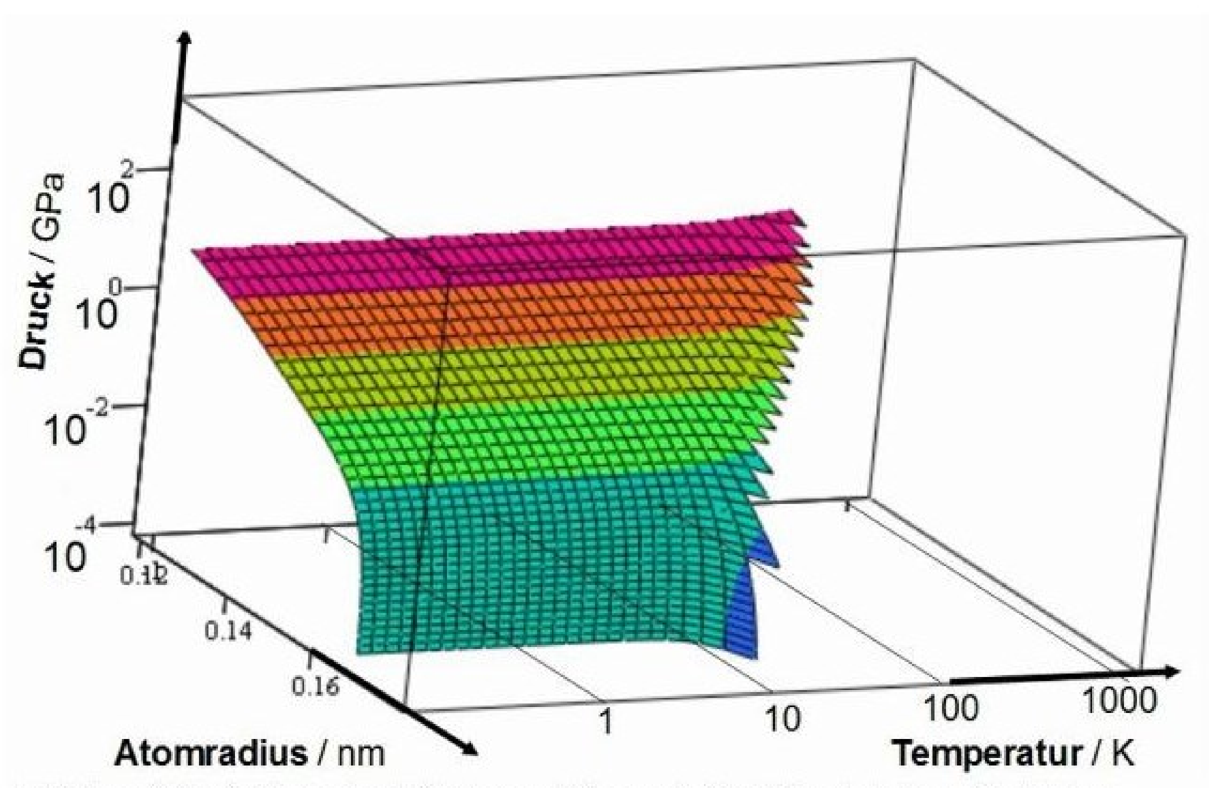


Abbildung 112: r(p,T)-Zustandsfläche von Wasserstoff mit Druck im logarithmischen Maßstab ohne den Bereich der Schmelze.

Wird diese Fläche wieder in Zylinderkoordinaten dargestellt, dann zeigt Bild 113 für Wasserstoff eine viel spitzere Form als Bild 108 für Gold.

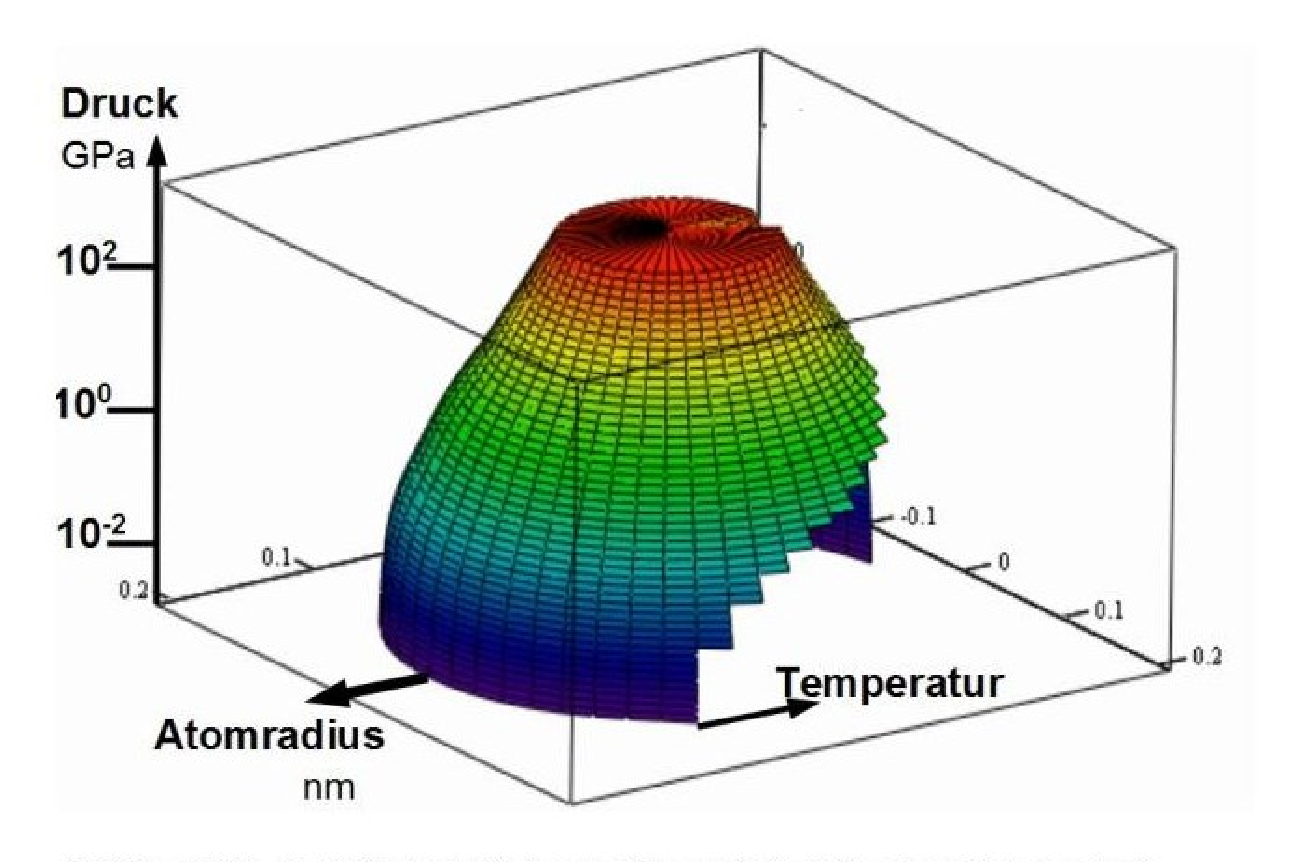


Abbildung 113: r(p,T)-Zustandsfläche von Wasserstoff mit Druck und Temperatur im logarithmischen Maßstab, jetzt in Zylinderform

Eine starke Kompression erfolgt bei Wasserstoff bereits bei viel niedrigeren Drücken. Mit seinem ersten Platz im Periodensystem der Elemente nimmt Wasserstoff eine Sonderposition ein, die ich dadurch würdige, dass der Bereich von Wasserstoff alle anderen Elemente überdeckt bis hin zum Helium. Damit jetzt die Bereiche mit thermischer Ausdehnung nicht so stark in Erscheinung treten wie in den früheren Bildern, lass ich die Temperaturbereiche bei Wasserstoff und allen anderen "Gasen" schon knapp unterhalb der Schmelztemperatur enden. Das ist hier eine rein ästhetische Frage der Darstellung!
Ein kleine Spalt, der dann im Bild 114 schräg nach vorne übrigbleibt, ist hier genau der Platz für das Tortenstück von Helium, das bei der Säule dort eingeschoben ist.

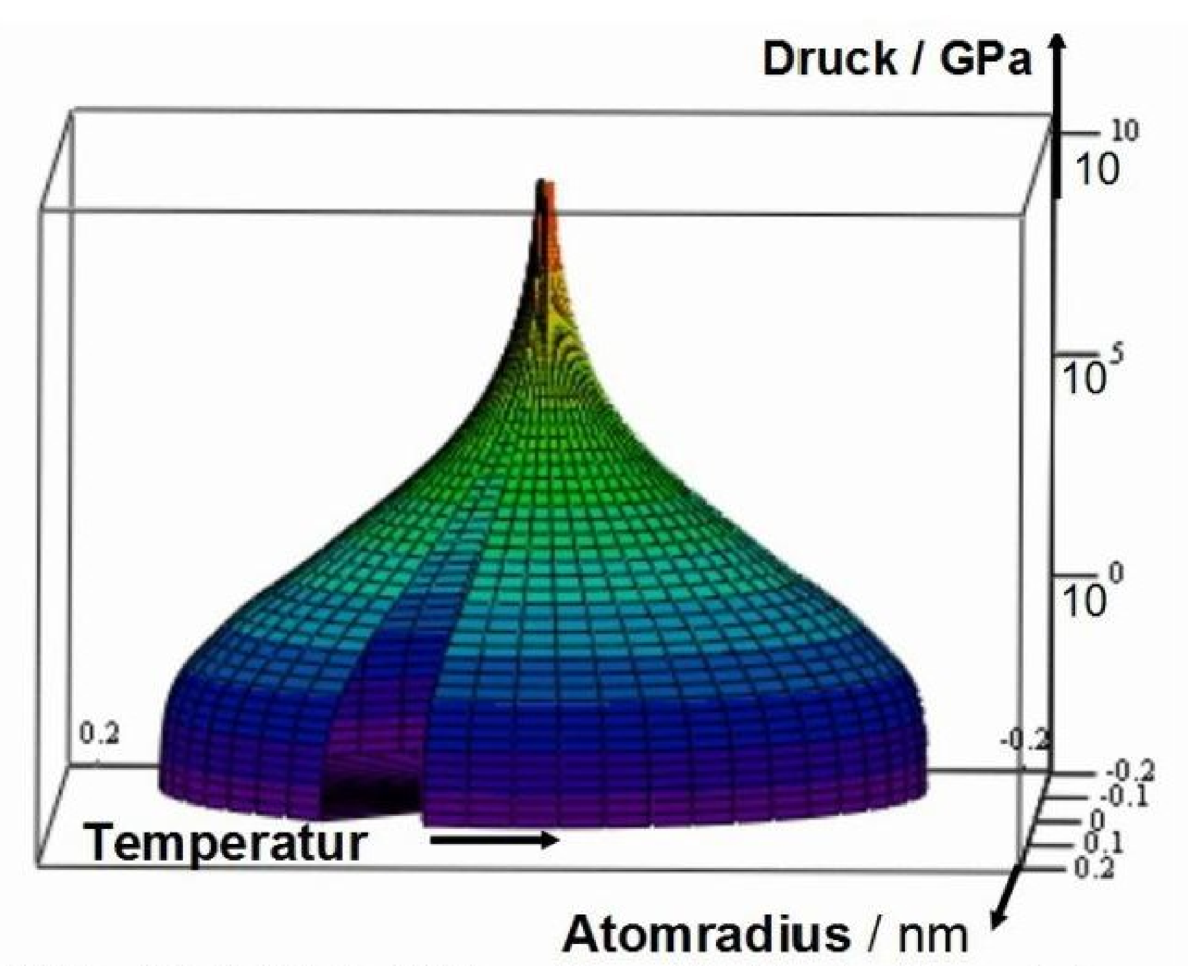


Abbildung 114: r(p,T)-Zustandsfläche von Wasserstoff mit Druck und Temperatur im logarithmischen Maßstab

Bei Wasserstoff als erstem Element und oberstem Tortenstück erweitere ich den Druckbereich nach obenhin um viele Zehnerpotenzen. So entsteht die besondere Spitze von Bild 114. Für kalte Gasplaneten ist dieser Zustandsbereich von Wasser-stoff von Interesse und hier auch als Symbol für die Ausdehnung im Urknall. Ich glaube, jetzt habe ich euch die meisten Spielregeln für den Aufbau meiner Zustandssäule der Elemente erläutert. Nur über die Höhe der Treppenstufen habe ich noch nicht gesprochen! Für jedes der acht Hauptgruppen-Elemente wähle ich jeweils die gleiche Stufenhöhe und zwar so, dass diese Stufenhöhe genau einem Achtel der Höhe eines regulären Tortenstücks

entspricht. Innerhalb der Gruppe der Übergangsmetalle und der Lanthanoid verzichte ich auf Stufen.

Helen: Ich sehe, du hast hier mit Bild 115 das Bild 98 von früher noch mal hervorgeholt. Du willst uns hier wohl noch mehr erklären?

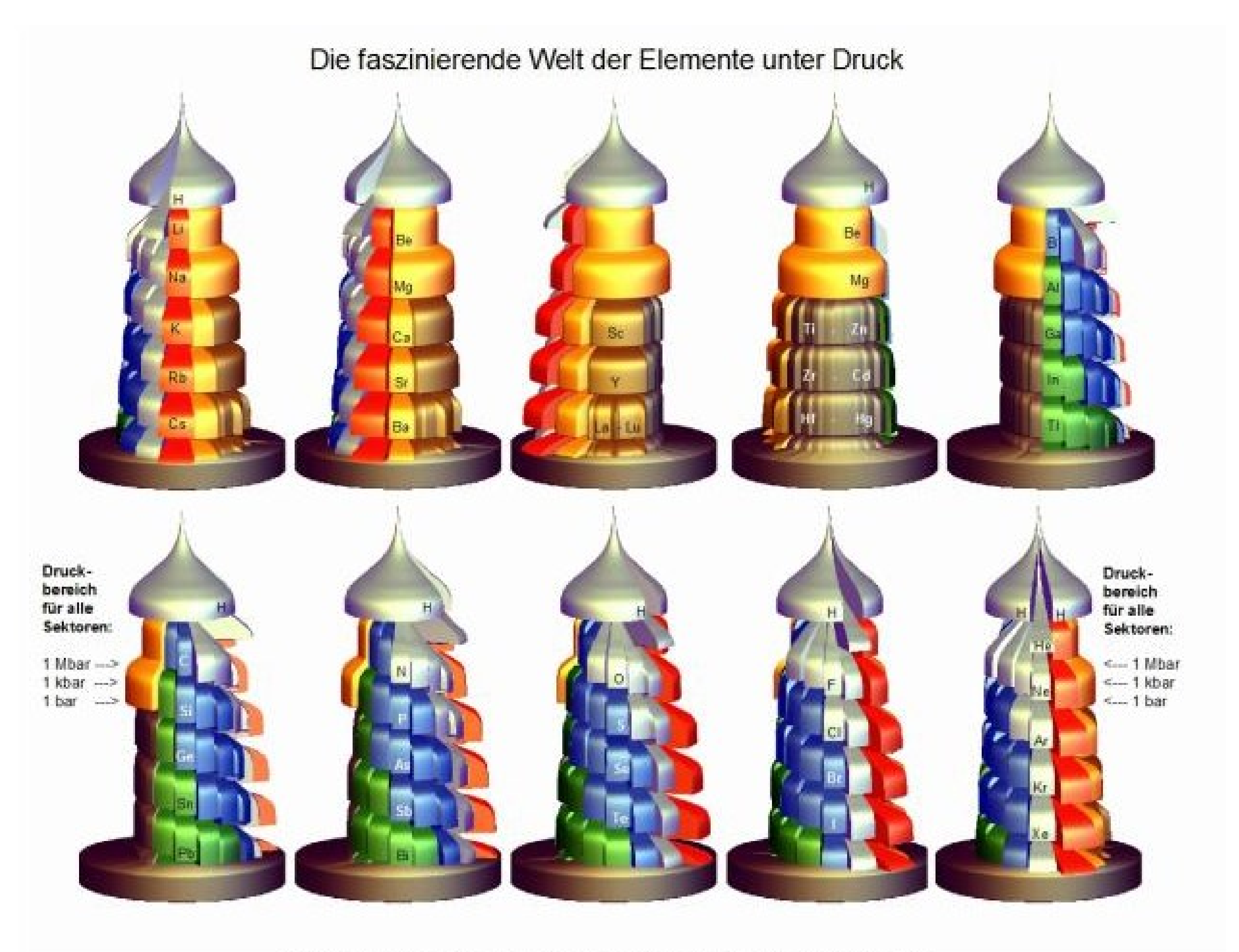


Abbildung 115: Die Zustandssäule der Elemente

Der Alchemist: Zur besseren Orientierung habe ich an dieser Säule die einzelnen Gruppen in unterschiedlichen Farben hervorgehoben. Die erste Hauptgruppe mit den Alkalimetallen ist rot markiert. In gelb folgen dann die Erdalkalimetalle, danach in hellem sand-gelb die Seltenen-Erd-Metalle, in hellem sand-braun die Übergangsmetalle, in grün die weiteren Hauptgruppen-Metalle, in blau die Nichtmetalle und schließlich die Gase in hell-grau.

Marie: Mit den Farben finde ich mich hier jetzt schon besser zurecht, aber da hast du doch noch viel mehr hineingesteckt! Das musst du noch erklären!
Der Alchemist: Fallen euch hier die unterschiedlichen Atomradien der Elemente bei Normaldruck auf? Abgesehen von Helium, dem leichtesten Edelgas, besitzen alle anderen Edelgase kleinere Atomradien als die benachbarten Alkalimetalle. Da denkt kaum jemand dran!
Der steile Anstieg an den Stirnseiten der Tortenstücke ist unterschiedlich hoch. Besonders hohe Stirnseiten findet ihr bei den Übergangsmetallen, die auch besonders kleine Atomradien besitzen und auch besonders inkompressibel sind.
Die Höhe der Stirnseiten entspricht jeweils dem Wert des Kompressionsmoduls. Der kompressible Wasserstoff hat einen besonders niedrigen Rand!
Wenn ihr die ganze Systematik hier erkennen wollt, solltet ihr die Zustandssäule am besten in die Hand nehmen, herumdrehen und dann in allen Einzelheiten betrachten.
Helen: Hast du nicht mal gesagt, dass du die Säule als Puzzle bauen lassen willst? Dann könnte Max damit spielen und sich mit dem Periodensystem der Elemente ganz spielerisch vertraut machen. Vielleicht wäre das ja ein Spiel, das auch noch Ältere fasziniert?
Der Alchemist: Die ganz Idee mit der Säule entstand ja, weil ich das Wissen aus dem Elfenbeinturm der Forschung der Allgemeinheit und vor allem Schülern näher bringen wollte. So wie die Zustandssäule in unserem Vorgarten schon zu einigen Diskussionen angeregt hat, würde ich mir eben wünschen, dass diese Säule als "Kunst am Bau" vor Universitätsinstituten oder anderen öffentlichen Gebäuden als Blickfang auch zum Nachdenken anregen könnte.
Zu einem schönen Gespräch hat diese Säule schon geführt, als ich im Garten noch mit Säge und Schleifscheibe an ihr gearbeitet habe. Da hielt doch die Polizei mit ihrem Streifenwagen, betrachtete die Säule mit der Stahlstange

und der roten Kugel oben drauf und fragte, ob das so eine Antenne zu Außerirdischen sein soll. Ich sagte: Nicht ganz! Aber mit dem Weltall, dem Urknall und den chemischen Elementen hätte diese Figur schon was zu tun. Die Antwort kam prompt!
Ja, mit komischen Elementen haben wir auch täglich was zu tun!
Marie: Bei unserer Reise durch die Welt der hohen Drücke hast du uns zunächst die vielen bunten Landkarten gezeigt und jetzt diese Säule. Hat das irgend etwas miteinander zu tun?
Der Alchemist: In gewisser Hinsicht haben wir auf unserer Reise zwei unterschiedliche Aspekte betrachtet: einmal die Phasendiagramme der Elemente und dann die Zustandsgleichungen. Beide Gebiete hängen eigentlich eng miteinander zusammen. Bei den Phasenumwandlungen braucht man für jede neue Phase auch eine neue Zustandsgleichung und Anomalien in Zustandsflächen wie zum Beispiel bei Cer liefern Hinweise auf mögliche Phasenumwandlungen.
Manchmal träume ich davon, dass ich diese beiden Aspekte auf einer bunten Zustandssäule gemeinsam darstellen sollte. Versuchsweise habe ich dazu ein besonders buntes Tortenstück erstellt!

Ein schönes Tortenstück

Bild 116 zeigt das Tortenstück von Quecksilber, auf dem in wechselnden Farben die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen eingetragen sind.

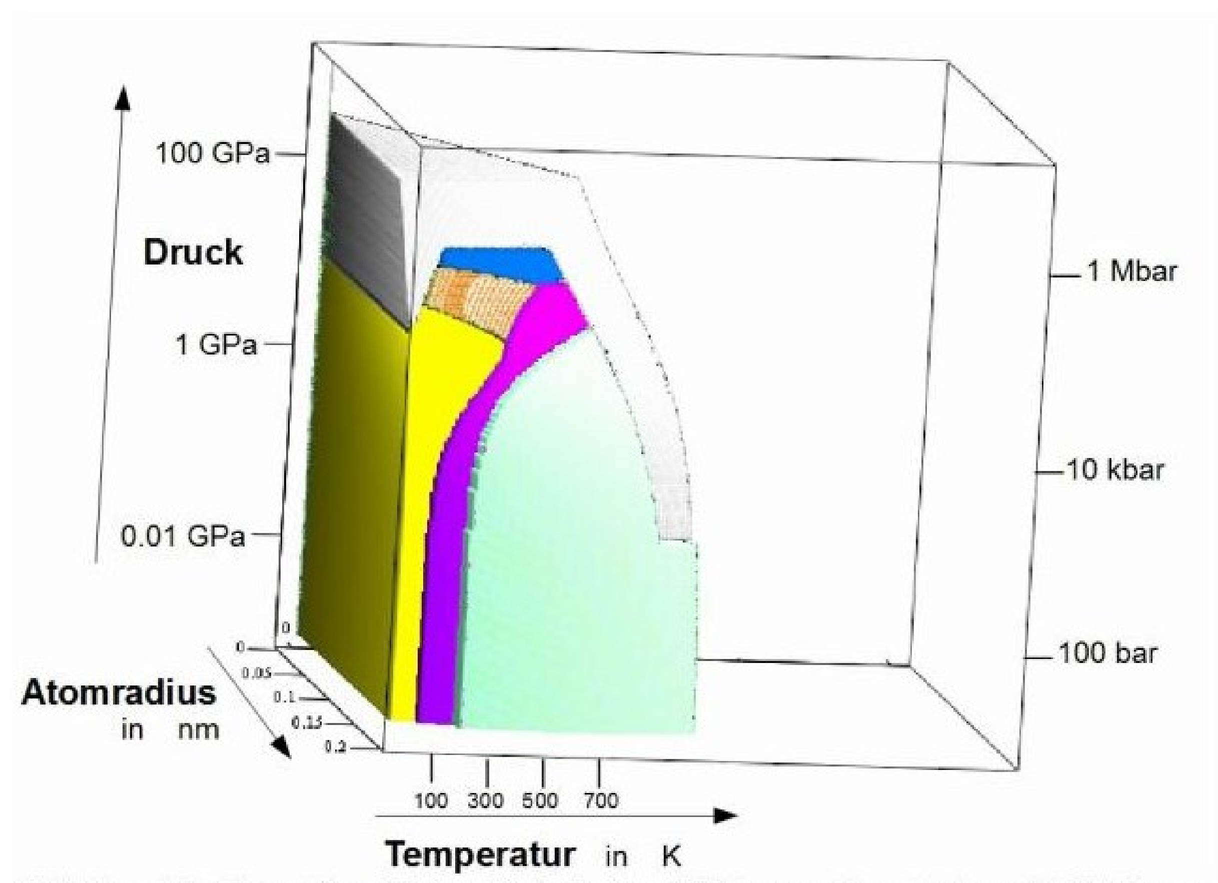


Abbildung 116: Ein schönes Tortenstück: Zustandsfläche von Quecksilber mit hR1-Phase violett, tI2-Phase gelb, oP4-Phase sand-braun, hP2-Phase blau, unerforschte Bereiche weiß und der Bereich von flüssigem Quecksilber blass grau-grün.

Marie: Jetzt würde unser Alchemist wohl am liebsten zaubern und auch die anderen Phasendiagramme auf die Säule bringen. Vielleicht gibt es sogar schon entsprechende Zauberer unter den Computer-Freaks, die auf dem Bildschirm solche Träume verwirklichen können. Dann könnte man die Säule drehen und alle Details mit der Lupe betrachten. Solche Ideen sind heute gar nicht mehr so abwegig!

Baumkuchen oder Stein der Weisen?

Helen: Mit seinen Wunschvorstellungen ist unser Alchemist aber doch schon ein Stück weit vorangekommen! Hat er nicht in Zusammenarbeit mit befreundeten Wissenschaftlern schon erste Prototypen mit 3D-Druckern produziert? Du hast ja bei ihm auf dem Schreibtisch diese Modelle in Kunststoff und auch in Metall gesehen. Das Titan-Figur (Bild 117) zeigt doch schon sehr schön viele scharfe Details!



Abbildung 117: Ein Prototyp der Säule

Weißt Du, dass unser Alchemist auch schon mit einigen Architekten darüber geredet hat, dass diese Säule auch eine ideale Form für ein moderne Verwaltungsgebäude abgeben würde?

Marie: Für unseren Alchemisten ist dieses Modell viel mehr als nur ein schöner Baumkuchen. In vieler Hinsicht

betrachtet er die Säule wohl auch als seinen Stein der Weisen! Hatten die alten Alchemisten nicht bei dem Stein der Weisen die Vorstellung von etwas Idealem, von einem Ziel verschiedener Wege und von etwas, das nur Adepten, die wirklich Eingeweihten, richtig verstehen. Hier aber, bei seinem Stein der Weisen schwingt immer noch die Suche nach praktischer Erkenntnis mit.

Der Alchemist: Ich höre gerade, ihr sprecht noch über meine Säule. Ich dachte mir, nach dieser langen Reise durch meine Welt der hohen Drücke sollte ich euch erst mal für eure Geduld und Ausdauer danken. Ich hoffe, ich konnte euch zeigen, dass die Bemühungen der alten Alchemisten um ein tieferes Verständnis der Natur durch wilde Legendenbildung fast völlig verdrängt wurden. Wo sie doch mit ihren einfachen Mitteln die Grundlagen für unsere heutigen Naturwissenschaften entwickelt haben. Hat sich seit damals denn so viel geändert? Die Wissenschaftler haben gelernt, genau zu messen, und benötigen dafür immer aufwendigere Apparaturen. Und wer versteht denn heute, was in den Köpfen dieser modernen Alchemisten vorgeht? Auch heute werden die neuen Erkenntnisse mit Bildern beschrieben, die vielen unverständlich sind. Die Bilder vom Mikrokosmos, vom Teilchenzoo, von der Quantenwelt genau so wie die Bilder vom Makrokosmos, vom Urknall und seinen Folgen zeigen uns immer wieder die Grenzen unserer Vorstellungskraft. Die zunächst kindliche Frage nach dem *Warum* treibt dabei die modernen wie schon die alten Alchemisten an, zu neuen Horizonten aufzubrechen, heute in weltweitem Wissensaustausch, der über die Grenzen der politischen Systeme hinaus die Adepten in ihren Zirkeln vereint. In diese Welt wollte ich euch auch einen kleinen Einblick geben. Als Reiseandenken möchte ich euch zwei kleine Prototypen meiner Säule schenken. Wenn ihr sie in eure Hände nehmt, sollen sie euch immer daran erinnern, wie viel Freude mir diese gemeinsame Reise gemacht hat.

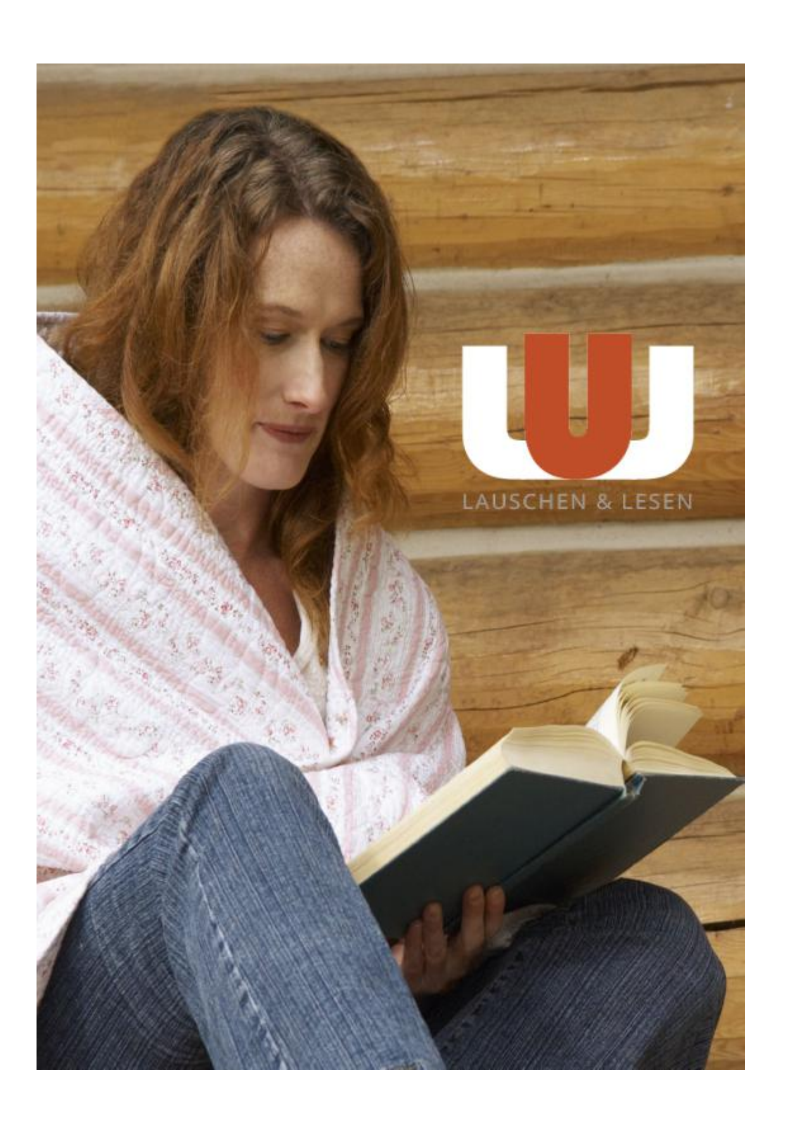
Dank und Anerkennung

Ohne die verständnisvolle, liebe Unterstützung über all die Jahre durch meine Familie, besonders durch meine Frau, wäre dieses Buch nie entstanden. Nicht nur unsere beiden Kinder sondern inzwischen auch die beiden Enkeltöchter haben durch ihre Fragen nach dem, was mich an der Forschung so fasziniert, viel dazu beigetragen, dass ich ihnen jetzt mal zusammenhängend meine Arbeitswelt erläutern wollte. Diese Antworten sollten dabei so gestaltet sein, dass die Grundideen unserer Hochdruckforschung auch ohne Fachkenntnisse zu verstehen sind. Hier gilt auch ein weiterer Dank meinen neugierigen Verwandten und Freunden, die sich für dieses Werk interessierten und sehr gewissenhaft durch ihr Korrekturlesen halfen, eine Flut von Tippfehlern und viele schwer verständliche Formulierungen zu beseitigen. Meine wissenschaftlichen Erfahrungen, die ja die Grundlage für diese Arbeit bilden, verdanke ich nach meinen Lern- und Wanderjahren zum großen Teil den vielen anregenden Gesprächen mit meinen ehemaligen Mitarbeitern und ausländischen Gästen in unserer Arbeitsgruppe, denen ich hier für die sehr erfreuliche Zusammenarbeit nochmal danken möchte.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den verschiedenen Geldgebern bedanken, die unsere Arbeiten immer wieder mit den nötigen Sach- und Personalmitteln gefördert haben. Da wäre in erster Linie die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit ihrer langjährigen, projektbezogenen Finanzierung zu nennen. In ähnlicher Weise gilt mein Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, das über viele Jahre die Hochdruckforschung mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB gefördert hat. Die vielfältigen Kooperationen mit ausländischen Gästen wären ohne die Unterstützung durch die Alexander von Humboldt Stiftung und durch NATO Kooperationsprogramme nicht

möglich gewesen. Auch der Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft hat durch die Bewilligung einer mehrjährigen Stiftungsprofessur unsere Arbeiten in Paderborn gefördert. Bei all diesen Organisationen haben ehrenamtliche Gutachter immer wieder die sachgerechte Förderung überwacht. Auch ihnen gilt mein besonderer Dank.

Neben anregenden Diskussionen mit den Kollegen in Paderborn möchte ich mit besonderem Dank Prof. Walter Oevel (SciFace Software) erwähnen, der bei der Umsetzung meiner Mathcad-Modelle für die "Zustandssäule" in maschinenlesbare Steuerprogramme immer wieder bereitwilligst geholfen hat. Für die praktischen Tests dieser Programme an verschiedenen 3D-Druckern möchte ich Herrn Dr. Stefan Leuders vom DMRC-Paderborn schließlich auch noch ganz besonders danken.


LAUSCHEN & LESEN

Anhang 1: Literaturzitate zu Strukturen und Phasenübergängen

Der hier gegebene Überblick über die Phasenumwandlungen der Elemente basiert zunächst auf zwei ausführlichen Standardwerken, die die Literatur bis 1990 [Yo91] und bis 2004 [TP05] berücksichtigen. Neuere Ergebnisse sind in eckigen Klammern zitiert. Arbeiten, die eine ganze Gruppe von Elementen betreffen, sind in der ersten Zeile dieser Gruppe aufgeführt. Die Tabelle zeigt die Pearson-Symbol und die Übergangsdrücke für Raumtemperatur in schwarz. Symbole für zusätzliche Tief- und Hoch-Temperaturphasen sind zusätzlich aufgeführt, wobei die Hochtemperaturphasen durch "HT" gekennzeichnet sind. Unsichere Strukturen zeigen ein "?" oder besondere Namen .

IA

H gasf.----hP4H---->200GPa
ptr/GPa 5.3 hP4B hP4D

Li cI2------cF4------flüssig-----oC40-----oC24--->116GPa [MN06,VD06,OD09,GG11]
ptr/GPa 7.5 39 75 90 hR3
200K: hR1----cI16----oC88----oC40----oC24

Na cI2------cF4-----cI16-----oP8-----WG----hP4--->215GPa [GD05,MN06,VD06]
ptr/GPa 65 104 117 125 180 hP2 tI50 mP512HT [GL08,LG09,ME09,OD09]

K cI2------cF4------WG----oP8------tI4------oC16---->112GPa [MN06,VD06,OD09]
ptr/GPa 11.6 20 54 90 96

Rb cI2------cF4 ------oC52-----WG----tI4------oC16---->70GPa [MN06,VD06,OD09]
ptr/GPa 7 13 17 20 48

Cs cI2------cF4 ------oC84-----tI4------oC16------hP4-->223GPa [MD03,MN06,,VD06]
ptr/GPa 2.4 4.2 4.3 12 72 [OD09]

IIA

[MN06,VD06,OD09]

Be hP2------->171GPa
ptr/GPa

Mg hP2-------cI2------->58GPa [YK12]
ptr/GPa 50

Ca cF4--cI2--cP1--tP8--oC8---mC6---WG(tP128)->154GPa [FN08,NS10,OM10]
ptr/GPa 20 32 113 139 158 210 oC2 tI4 [TD12,LD12,AD13,FN13]

Sr cF4 ------cI2------tI4------mI12------WG---->117GPa [BA05]
ptr/GPa 3.5 27 35 49

Ba cI2-------hP2------WG-----hP2---------->105GPa
ptr/GPa 5.5 12 45 cF4HT

IIIA

[MN06,VD06]

B hR106------hR12------oP28----oC8---->250GPa [BT04,OC09,OS11]
ptr/GPa 3 tP192HT 18 89

Al cF4------hP2----> 333GPa [AN06]
ptr/GPa 217

Ga oC8-----flüssig----oC104------hR6-----tI2----cF4---->150GPa [DM04,MN06]
ptr/GPa 0 2.0 tI2HT 10.5 16 70

In tI2-----oF4---->93GPa
ptr/GPa 45

Tl hP2-----cF4---->68GPa
ptr/GPa 3.7 cI2HT

IVA

[MN06,VD06,OD09]

C hP4-----cF8---->275GPa
ptr/GPa 3

Si cF8----tI4-----oI4-----hP1----oC16-----hP2-----cF4---->250GPa
ptr/GPa 12 13 16 38 42 80

Ge cF8-----tI4-----oI4-----hP1----oC16-----hP2---->180GPa
ptr/GPa 11 75 85 102 160

Sn cF8-----tI4------tI2------cI2---->120GPa
ptr/GPa 0 9.2 45

Pb cF4-----hP2-----cI2------>272GPa
ptr/GPa 13 127

VA

N gasf.---hP4---cP16----tP32---hR24---oP16---cI8-->120GP [EG04,GG07,SL09]
ptr/GPa 2.6 4.7 10 18 64 115 cP8 tP4 [MO09]

P oC8----hR2----cP1------ML-----hP1------cI2---->280GPa [VD06,MA08]
ptr/GPa 5 10 107 137 258

As hR2----cP1----HGL----cI2---->122GPa [DM04,VD06,MN06]
ptr/GPa 25 48 97

Sb hR2----WG----WG-----cI2---->65GPa [MD07,OD09]
ptr/GPa 8.2 9.0 28

Bi hR2----mC4----WG----cI2----->220GPa [MD07,OD09]
ptr/GPa 2.5 2.7 7.7 oC16HT

VIA

O gasf.----hR2----oF8----mC16----mC16---->132GPa [FA06, LW06,WD09,KL10]
ptr/GPa 6 8 9 96 mC4 cP16

S oF128----hP9----tI16----aI6----ML----hR1---->160GPa [DG05,MN06,HF06,OD10]
ptr/GPa 1 29 75 90 155 hR18HT

Se hP3----???----aI6----ML----hR1----cI2---->150GPa [DG05,MN06,HF06,OD10]
ptr/GPa 14 23 35 80 140 tI16HT

Te hP3----???----aI6-----ML----cI2---->75GPa [MH04,DG05,MN06,HF06,OD10]
ptr/GPa 4.0 4.3 4.5 29 hR1HT

Po cP1----->0GPa
ptr/GPa hR1HT

VIIA

[MN06]

F gasf----cP16----mC4---->10GPa
ptr/GPa 2.5 ~20

Cl gasf----oC8---->45GPa
ptr/GPa 1

Br flüssig----oC8-----ML----oI2---->125GPa [KH05]
ptr/GPa 0.2 83 120

I oC8-----ML----oI2----tI2----cF4---->276GPa
ptr/GPa 23 25 43 53

VIIIA

He gasf.-----hP2----->58GPa
ptr/GPa 12 cI2 cF4 [LL93]

Ne gasf.-----cF4---->110GPa
ptr/GPa 5.1

Ar gasf.-----cF4---->77GPa
ptr/GPa 1.1

Kr gasf.-----cF4------hP2---->50GPa
ptr/GPa 0.93 20

Xe gasf.-----cF4------hP2---->236GPa
ptr/GPa 0.69 20

IB

Cu cF4---->236GPa
ptr/GPa

Ag cF4---->236GPa
ptr/GPa

Au cF4----hP2---->275GPa [DDC07]
ptr/GPa 230

IIB

[MN06]

Zn hP2---->126GPa
ptr/GPa

Cd hP2---->75GPa
ptr/GPa

Hg hR1----tI2----oP4----hP2----->67GPa
ptr/GPa 4 12 36

IIIB

[MN06]

Sc hP2----HGL-----Sc(III)-----Sc(IV)-----hP6---->297GPa
ptr/GPa 20 104 140 240

Y hP2----hR3----hP4----cF4---->75GPa
ptr/GPa 13 26 46

IVB

[MN06]

Ti hP2----hP3---->oC4?-----oC4?---->220GPa [VS01,AKB01,JJ02]
ptr/GPa 7 116 140 cI2HT

Zr hP2----hP3----cI2---->75GPa
ptr/GPa 4 32 cI2HT

Hf hP2----hP3----cI2---->252GPa
ptr/GPa 34 71 cI2HT

VB

V cI2---->160GPa
ptr/GPa

Nb cI2---->150GPa
ptr/GPa

Ta cI2---->174GPa
ptr/GPa

VIB

Cr cI2---->10GPa
ptr/GPa

Mo cI2---->272GPa
ptr/GPa

W cI2---->364GPa
ptr/GPa

VIIB

Mn cI58---->190GPa
ptr/GPa cP20HT

Tc hP2---->10GPa
ptr/GPa

Re hP2---->251GPa
ptr/GPa

VIIIB

[MN06]

[AD13]

Fe cI2------hP2---->200GPa
ptr/GPa 11 cF4HT

Ru hP2---->25GPa
ptr/GPa

Os hP2---->75GPa
ptr/GPa

IXB

[MN06]

Co hP2------cF4---->202GPa
ptr/GPa 120

Rh cI2---->56GP
ptr/GPa

Ir cF4------hP14---->65GPa
ptr/GPa 59

XB

Ni cF4---->236GPa
ptr/GPa

Pd cF4---->80GPa
ptr/GPa

Pt cF4---->300GPa
ptr/GPa

Ln

La hP4----cF4----hR8----cF4---->70GPa
ptr/GPa 2 7 58 cI2HT

Ce hP4----cF4----cF4----oC4----tI2---->208GPa
ptr/GPa . 2 .67 3.9 13 cI2HT

Pr hP4----cF4----hR8----u----oC4---->60GPa
ptr/GPa 4 6.2 10 20 cI2HT

Nd hP4----cF4----hR8----hP3----mC4----oC4---->70GPa
ptr/GPa 5 15 40 75 113 cI2HT

Pm hP4----cF4----hR8----hP3---->60GPa
ptr/GPa 10 18 40

Sm hR3----hP4----cF4----hR8----hP3----tI2----mC4---->70GPa
ptr/GPa 5 15 20 37 75 105 cI2HT

Eu cI2----hP2--------ML---->50GPa
ptr/GPa 13 31.5

[MK11, HL12]

Gd hP2-----hR3----hP4-----cF4----hR8-----mI2---->235GPa
ptr/GPa 3.2 7 26 46 61 cI2HT

Tb hP2-----hR3----hP4-----cF4----hR8---->58GPa
ptr/GPa 3 6 29 32

Dy hP2-----hR3----hP4-----cF4----hR8---->70GPa
ptr/GPa 5 9 38 40

Ho hP2-----hR3----hP4--------------hR8---->70GPa
ptr/GPa 10 25 70

Er hP2-----hR3----hP4--------------hR8---->70GPa
ptr/GPa 12.4 24 67.4

Tm hP2-----hR3----hP4---->42GPa
ptr/GPa 10 30

Yb hP2----cF4----cI2----hP2-----cF4-----hP3---->202GPa
ptr/GPa 0.1 4 30 53 98

Lu hP2-----hR3----hP4----cF4------Lu(IV)---->275GPa
ptr/GPa 20 30 88 272

Literaturzitate

[Yo91] D.A. Young, *Phase Diagrams of the Elements,* U. of Ca. Press, Berkeley (1991)

[TP05] E.Yu Tonkov, and E.G. Ponyatovsky, *Phase Transformations of the element under high pressure,* CRC Press, Boca Raton, Florida (2005)

[LL93] P. Loubeyre, R. LeToullec, J.P. Pinceaux, H.K. Mao, J. Hu,R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2272 (1993)

[AK01] Y. Akahama, H. Kawamura, T. Le Bihan, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 275503 (2001)

[VS01] Y.K. Vohra, P.T. Spencer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3068 (2001)

[JJ02] K.D. Joshi, G. Jyoti, C. Gupta, S.K. Sikka, *Phys. Rev.* B **65**, 052106 (2005)

[BT04] V.V. Brazhkin, T. Taniguichi, M. Akaichi, S.V. Popova, *J. Mater. Res.* **19**, 1643 (2004)

[DM04] O. Degtyareva, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *High Press. Res.* **24**, 319 (2004)

[DMN04] O. Degtyareva, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Rev.* B **70**, 184119 (2004)

[EG04] M.I. Eremets. G. Gavriliuk, I.A. Trojan, D.A. Dzivenko, R. Boehler, *Nature Materials* **3**, 558 (2004)

[FJ04] Yu.A. Freiman, H.J. Jodl, *Physics Reports* **401**, 1 (2004)

[DG05A] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, M. Somayazulu, H. Mao, RJ Hemley, *Phys. Rev.* B **71**, 214104 (2005)

[DG05b] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, H. Mao, R.J. Hemley, *High Press. Res.* **25**, 17 (2005)

[DG05] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R.J. Hemley, H. Mao, *Phys. Rev.* B **71**, 214104 (2005)

[KH05] T. Kume, T. Hiraoka, Y. Ohia, S. Sasaki, H. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065506 (2005)

[AN06] Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, H. Kawamura, Y. Ohishi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045505 (2006)

[BA06] T. Bovornratanaraks, D.R. Allan, S.A. Belmonte, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Rev.* B **73**, 144112 (2006)
[HF06] C. Hejny, S. Falconi, L.F. Lundgaard, M.I. McMahon, *Phys. Rev.* B **74**, 174119 (2006)
[FA06] H. Fujihisa, Y. Akahama H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, K. Honda, *Phys. Rev. Lett.* **97** 085503 (2006)
[LW06] L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature* **443**, 201 (2006)
[MN06] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Chem. Rev.* **35**, 943 (2006)
[VD06] V.F. Degtyareva, P*hysics-Uspekhi* **49**, 369 (2006)
[DD07] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, W.A. Crichton, A.S. Mikhaylushkin, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, J.S. de Almeida, R. Ahuja, W. Luo, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045503 (2007)
[GG07] E. Gregorianz, A.F. Goncharov, Ch Sanloup, M. i Somayazulu, H. Mao, RJ Hemley, *J. Chem.* **126**, 184505 (2007)
[MD07] M.I. McMahon, O. Degtyareva, R.J. Nelmes, *Phys. Rev.* B **75**, 184114 (2007
[FN08] H. Fujihisa, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Yabuuchi, Y. Gotoh, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 095503 (2008)
[GL08] E. Gregoryanz, L.F. Lundgaard, M.I. McMahon, C. Guillaume, R.J. Nelmes, M. Mezouar, *Science* **320**, 1054 (2008)
[MA08] M. Marques, G.J. Ackland, L.F. Lundgaard, S.M. Falconi, C. Hejny, M.I. McMahon, *Phys. Rev.* B **78**, 054120 (2006)
[LG09] L.F. Lundgaard, E. Gregoryanz, M.I. McMahon, C. Guillaume, I. Loa, R.J. Nelmes, *Phys. Rev.* B **79**, 064105 (2009)
[ME09] Y. Ma, M. Eremets, A.R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A.O. Lyakhov, M. Valle, V. Prakapenka, *Nature* **458**, 182 (2009)

[MO09] Y. Ma, A.R. Oganov, Z. Li, Y. Xie, J. Kotakoski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 065501 (2009)
[OC09] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Yanzhang Ma Yanming Ma, CW Glass, Z. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, *Nature* **457**, 863 (2009)
[OD09] O. Degtyareva, *Erice Summer School* (2009) private communication
[SL09] G.W. Stinton, I. Loa, L.F. Lundgaard, M.J. McMahon, *J. Chem.* **131**, 104511 (2009)[WD09] G. Weck, S. Desgreniers, P. Loubeyre, M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 255503 (2009)
[KS10] S. Klotz, Th Strässle A.L. Cornelius, J. Philippe, T. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115501 (2010)
[NS10] Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, H. Fujihisa, T. Matsuoka, Y.Ohishi, T. Kikegawa, T. *Phys. Rev. B* **81**, 140106 (2010)
[OD10] O. Degtyareva, *High Press. Res.* **30**, 343 (2010)
[OM10] A.R. Oganov, Y. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara, A.O. Lyakhov, *PNAS* **107**, 7646 (2010)
[GG11] C.I. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M.I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S.V. Sinogeikin, H.K. Mao, *Nature Physics* **7**, 211 (2011)
[OS11] A.R. Oganov, V.L. Solozhenko, C. Gatti, O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, *J. Superhard Materials* 3**3**, 363 (2011)
[MK11] W. Bi, Y. Meng, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, W.W. Tipton, R.G. Henning, Y. Zhang, C. Chen, J.S. Schilling, *Phys. Rev.* B **83**, 104106 (2011)
[HL12] H.J. Husband, I. Loa, G.W. Stinton, S.R. Evans, G.J. Ackland, M.J. McMahon, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 095503 (2012)
[LD12] B. Li, Y. Ding, W. Yang, L. Wang, B. Zou, J. Shu, S. Sinogeikin, C. Park, G. Zou, H.K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 16459 (2012)
[TD12] J. S. Tse, S. Desgreniers, Y. Ohishi, T. Matsuoka, *Sci. Rep.* **2**, 372 (2012)

[YK12] Y. Yao, D.D. Klug, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 265401 (2012)
[AD13] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard, *Science* **340**, 464 (2013)
[FN13] H, Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, Y. Gotoh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 235501 (2013)

Räumlich drehbare Strukturmodelle vieler Elemente bei Normalbedingungen findet man in: www.webelements.com und dort unter: crystal structure.

Aktualisierte Phasendiagramme findet ihr später über: www.mog-group.de/Elemente.

Eine gedruckte Buch-Version findet ihr unter: ISBN 978-3-8442-8805-6

Anhang 2: Gitterdynamik (im Web)

Anhang 3: Zustandsgleichungen (im Web)

Anhang 4: Thermodynamik der Phasenübergänge (im Web)

Anhang 5: Datensammlung zur Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften der Elemente in weiten Druck- und Temperatur-Bereichen (im Web)

feurig

luftig

wässrig

erdig

Fußnoten

BS1671: www.alchemywebsite.com/val_symb.html
BV1717: Trithemii de Sponheim, Abts zu Kreutzburg Güldenes Kleinod oder: Schatzkästlein, übersetzt von Basilio Valentino,
Verlag: P.G. Kummer, Leipzig 1717
Tr1482: http://reader.digitale-sammlungen.de/de/fs2/object/display/bsb10074205_00051.html
BQ2008: C. Burgess und F. Quevedo, Spektrum der Wissenschaft 27 Feb. (2008) S.28
RB2007: M. Ross, R. Boehler, and D. Errandonea, Physical Review B **76**, 184117 (2007)
AD2013: S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morarrd, SCIENCE **340,** 464 (2013)
Po2011: A.Y. Potekhin, The Physics of neutron stars, arXiv.org>astro-ph>arXiv:11022.5735v3
BW2008: P. Braun-Munzinger, J. Wambach, Physik Journal 5 Nr. 10 (2006) S. 41
MB2011: M. Bojowald, *Alles aus dem Nichts* , Physics Journal **10** Nr. 3, p. 37 (2011)
CS2000: R.R. Caldwell and P.J. Steinhardt, Physics World, Nov., S. 31 (2000)
LS2001: B. Leibundgut and J. Sollermann, europhys. news, July, S. 121 (2001)
We2004: C. Wetterich, Physik Journal **3** Nr. 12, S.43 (2004)
Ho1999: W. B. Holzapfel, Physica B **265**, 113 (1999)
Ro2005: R. Rosenberg, Physics Today, Dec. 2005, p.50-55
FJ2004: Y. Freiman, H.J. Jodl, Phys. Rep. **402**, 1 (2004)
SG1999: U. Schwarz, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, PRL **83**, 4085 (1999)
Elemente: http://www.webelements.com/iodine/crystal_structure.html
We1971: R. H. Wentorf, Jr., J. Phys. Chem. 75, 1833 (1971)
SC1971: H. M. Strong and R. M. Chrenko, J. Phys. Chem. **75**, 1833 (1971)
Bu1996: F. P. Bundy et al, Carbon **34**, 141 Elsevier (1996)
HM1982: W.B. Holzapfel and W. May, p. 73-80 in: "High-Pressure Research in Geophysics", ed. S. Akimoto and M.H. Manghnani, Center for Acad. Public., Tokyo (1982)
GD1984: "Energy Dispersive X-Ray Diffraction With Synchrotron Radiation". W.A. Grosshans, E.-F. Düsing, W.B. Holzapfel, High Temp.- High Press. **16**, 539-543 (1984)
GG2007: E. Gregorianz, A.F. Goncharov, Ch. Sanloup, M. Somayazulu, H. Mao, R.J. Hemley, J. Chem Phys. **126**, 184505 (2007)
KS2010: S. Klotz, Th. Strässle, A.L. Cornelius, J. Philippe, Th. Hansen, PRL 104, 115501 (2010)
WD2009: G. Weck, S. Desgreniers, P. Loubeyre, M. Mezouar, PRL **102**, 255503 (2009)
OD2010: O. Degtyareva, High Pressure Research **30**, 343 (2010)

OD2010: O. Degtyareva, High Pressure Research **30**, 343 (2010)

JD1985: P.G. Johannsen, E.-F. Düsing, W.B. Holzapfel, p. 105 in "Solid State Physics under Pressure", ed. S. Minomura, KTK Publ., Tokyo (1985)
FF1995: H. Fujihisa, J. Fushii, K. Takemura, O. Shimomura, J. Phys. Chem. Solids **56**, 1439 (1995)
TS2003: K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, M. Onoda, Nature, **423**, 971 (2003)
KH2005: T. Kume, T. Hiraoka, Y. Ohia, S. Sasaki, H. Shimizu, PRL **94**, 065506 (2005)
WH1935: H. Wigner, H.B. Huntington, J. Chem. Phys. 3, 764 (1935)
WM1996: S.T. Weir, A.C. Mitchell, W.J. Nellis, PRL **76**, 1860 (1996)
Ne2000: W.J. Nellis, Spektr. d. Wissensch. p. 46, Juli (2000)
YM1981: D.A. Young, A.K. McMahan, M. Ross, PRB 24, 5119 (1981)
GE1989: K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.E. Silvera,W.S. Moss, PRL 62,669 (1989)
JJ2002: K.D. Joshi u.a., Phys. Rev. B65, 052106 (2002)
Ro1968: M. Ross, Phys. Rev. **171**, 777(1968)
ME2009: Y. Ma, M. Eremets, A.R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A.O. Lyakhov, M. Valle,V. Prakapenka, nature **458/**12, 182 (2009)
ME2009: Y. Ma, M. Eremets, A.R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A.O. Lyakhov, M. Valle, Prakapenka, nature **458/**12, 182 (2009)
MK2011: W. Bi, Y. Meng, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, W.W. Tipton, R.G. Henning, Y. Zhang, C. Chen, J.S. Schilling, PRB **83,** 104106 (2011)
HL2012: H.J. Husband, I. Loa, G.W. Stinton, S.R. Evans, G.J. Ackland, M.J. McMahon, PRL **96**, 095503 (2012)
HH2005: S. Heathman, R.G. Haire, T. Le Bihan, A. Lindbaum, M. Idiri, P. Normile, S. Li, R. Ahuja, B. Johansson, G.H. Lander, Science. 2005 Jul 1, p. 110.
Ho1996: W.B. Holzapfel, Rep. Prog. Phys. **59**, 29 (1996)
Ho2005: W.B. Holzapfel, High Pressure Research, **25**, 87 (2005)
AN2006: Y. Akahama,M. Nishimura, K. Kinoshita, H. Kawmura, Y. Ohishi, Phys. Rev. Lett. **96**, 045505 (2006)
VF1986: P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith, J. H. Rose, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, L467 (1986)
VS1987: P. Vinet, J.R. Smith, J.Ferrante, J.H. Rose, Phys. Rev. B **35**, 1945 (1987)
SB1981: F.D. Stacey, B.J. Brennan, R.D. Irvine, Geophysical Surveys **4**, 189 (1981)
Bi1947: F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947)